

(19)【発行国】日本国特許庁(JP)

(12)【公報種別】特許公報(B2)

(11)【特許番号】特許第3133039号(P3133039)

(24)【登録日】平成12年11月24日(2000.11.24)

(45)【発行日】平成13年2月5日(2001.2.5)

(54)【発明の名称】光導波路用感光性組成物およびその製造方法および高分子光導波路パターン形成方法

(51)【国際特許分類第7版】

G02B 6/12

C08L 83/04

G02B 6/13

G03F 7/075 511

【F1】

G02B 6/12 N

C08L 83/04

G03F 7/075 511

G02B 6/12 M

【請求項の数】8

【全頁数】20

(21)【出願番号】特願平11-284886

(22)【出願日】平成11年10月5日(1999.10.5)

(65)【公開番号】特開2000-180643(P2000-180643A)

(43)【公開日】平成12年6月30日(2000.6.30)

【審査請求日】平成11年10月5日(1999.10.5)

(19) [Publication Office] Japanese Patent Office (JP)

(12) [Kind of Document] Japanese Patent Publication (B2)

(11) [Patent Number] Patent No. 31 33039 number (P 31 33039)

(24) [Registration Date] 2000 November 24 day (2000.11.24)

(45) [Issue Date] Heisei 13 year February 5 day (2001.2.5)

(54) [Title of Invention] PHOTSENSITIVE COMPOSITION AND THAT MANUFACTURING METHOD AND POLYMER OPTICAL WAVEGUIDE PATTERN FORMATION METHOD FOR OPTICAL WAVEGUIDE
(51) [International Patent Classification 7th Edition]

G02B 6/12

C08L 83/04

G02B 6/13

G03F 7/075 511

[F1]

G02B 6/12 N

C08L 83/04

G03F 7/075 511

G02B 6/12 M

[Number of Claims] 8

[Number of Pages in Document] 20

(21) [Application Number] Japan Patent Application Hei 11 - 284886

(22) [Application Date] 1999 October 5 day (1999.10.5)

(65) [Publication Number of Unexamined Application (A)] Japan Unexamined Patent Publication 2000 - 180643(P2000 - 180643A)

(43) [Publication Date of Unexamined Application] 2000 June 30 days (2000.6.30)

[Date of Request for Examination] 1999 October 5 day (1999.10.5)

(31) 【優先権主張番号】特願平 10-283142

(31) [Priority Application Number] Japan Patent Application Hei 10-283142

(32) 【優先日】平成 10 年 10 月 5 日 (1998. 10. 5)

(32) [Priority Date] 1998 October 5 day (1998.10.5)

(33) 【優先権主張国】日本 (JP)

(33) [Priority Country] Japan (JP)

(73) 【特許権者】:

(73) [Patent Rights Holder]

【識別番号】000004226

[Applicant Code] 000004226

【氏名又は名称】日本電信電話株式会社

[Name] NIPPON TELEGRAPH & TELEPHONE CORP. (NTT) (DB 69-062-6718)

【住所又は居所】東京都千代田区大手町二丁目 3 番 1 号

[Address] Tokyo Chiyoda-ku Otemachi 2-Chome 3-1

(72) 【発明者】

(72) [Inventor]

【氏名】豊田 誠治

[Name] Toyota Seiji

【住所又は居所】東京都千代田区大手町二丁目 3 番 1 号 日本電信電話株式会社内

[Address] Inside of Tokyo Chiyoda-ku Otemachi 2-Chome 3-1 Nippon Telegraph & Telephone Corp. (NTT) (DB 69-062-6718)

(72) 【発明者】

(72) [Inventor]

【氏名】今村 三郎

[Name] Imamura Saburo

【住所又は居所】東京都千代田区大手町二丁目 3 番 1 号 日本電信電話株式会社内

[Address] Inside of Tokyo Chiyoda-ku Otemachi 2-Chome 3-1 Nippon Telegraph & Telephone Corp. (NTT) (DB 69-062-6718)

(72) 【発明者】

(72) [Inventor]

【氏名】都丸 暁

[Name] Tomaru dawn

【住所又は居所】東京都千代田区大手町二丁目 3 番 1 号 日本電信電話株式会社内

[Address] Inside of Tokyo Chiyoda-ku Otemachi 2-Chome 3-1 Nippon Telegraph & Telephone Corp. (NTT) (DB 69-062-6718)

(72) 【発明者】

(72) [Inventor]

【氏名】栗原 隆

[Name] Kurihara Takashi

【住所又は居所】東京都千代田区大手町二丁目 3 番 1 号 日本電信電話株式会社内

[Address] Inside of Tokyo Chiyoda-ku Otemachi 2-Chome 3-1 Nippon Telegraph & Telephone Corp. (NTT) (DB 69-062-6718)

(72) 【発明者】

(72) [Inventor]

【氏名】圓佛 晃次

[Name] 圓佛 Kouji

【住所又は居所】東京都千代田区大手町二丁目 3 番 1 号 日本電信電話株式会社内

[Address] Inside of Tokyo Chiyoda-ku Otemachi 2-Chome 3-1 Nippon Telegraph & Telephone Corp. (NTT) (DB 69-062-6718)

(72) 【発明者】

(72) [Inventor]

【氏名】林田 尚一

[Name] Hayashida Shoichi

【住所又は居所】東京都千代田区大手町二丁目3番1号 日本電信電話株式会社内

[Address] Inside of Tokyo Chiyoda-ku Otemachi 2-Chome 3-1 Nippon Telegraph & Telephone Corp. (NTT) (DB 69-062-6718)

(72) 【発明者】

(72) [Inventor]

【氏名】丸野 透

[Name] Maruno being transparent

【住所又は居所】東京都千代田区大手町二丁目3番1号 日本電信電話株式会社内

[Address] Inside of Tokyo Chiyoda-ku Otemachi 2-Chome 3-1 Nippon Telegraph & Telephone Corp. (NTT) (DB 69-062-6718)

(74) 【代理人】

(74) [Attorney(s) Representing All Applicants]

【識別番号】100077481

[Applicant Code] 100077481

【弁理士】

[Patent Attorney]

【氏名又は名称】谷 義一 (外1名)

[Name] VALLEY YOSHIKAZU (1 OTHER)

【審査官】岡田 吉美

[Examiner] Okada Yoshimi

(56) 【参考文献】

(56) [Citation(s)]

【文献】特開 平10-148729 (JP, A)

[Literature] Japan Unexamined Patent Publication Hei 10-148729(JP,A)

【文献】特開 平10-253845 (JP, A)

[Literature] Japan Unexamined Patent Publication Hei 10-253845(JP,A)

(58) 【調査した分野】 (Int. Cl. 7, DB名)

(58) [Field of Search] (International Class 7,DB name)

G02B 6/12 - 6/14

G02B 6/12- 6/14

C08L 83/00 - 83/16

C08L 83/00- 83/16

(57) 【特許請求の範囲】

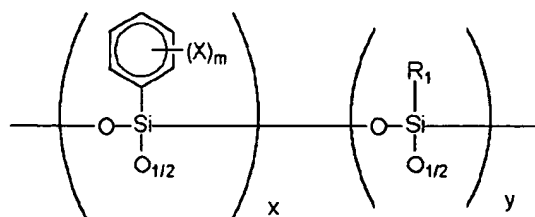
(57) [Claim(s)]

【請求項1】 分子中に少なくともエポキシ構造あるいはアルコキシシラン構造を有する架橋剤と有機オリゴマーと重合開始剤とを含む光導波路用感光性組成物において、有機オリゴマーが一般式(1)で表わされるシリコンオリゴマーであることを特徴とする光導波路用感光性組成物。

[Claim 1] organic oligomer being General Formula (1) in photosensitive composition for optical waveguide which includes the crosslinking agent and organic oligomer and polymerization initiator which at least possess epoxy structure or alkoxysilane structure in molecule, it is a silicone oligomer which is displayed and the photosensitive composition for optical waveguide which densely is made feature.

【化1】

[Chemical Formula 1]

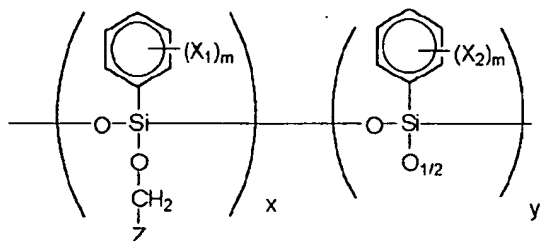


(1)

(式中、Xは水素原子、重水素原子、ハロゲン原子、アルキル基またはアルコキシ基を表し、mは1～5の整数であり、xおよびyはそれぞれ各ユニットの存在割合を示し、xおよびyはともに0であることはなく、R₁は、メチル基、エチル基またはイソプロピル基を表す)

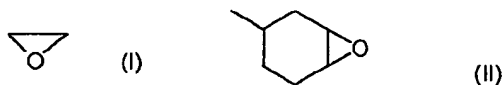
【請求項2】 分子中に少なくともエポキシ構造あるいはアルコキシシラン構造を有する架橋剤と有機オリゴマーと重合開始剤を含む光導波路用感光性組成物において、有機オリゴマーが一般式(2)で表わされるシリコンオリゴマーであることを特徴とする光導波路用感光性組成物。

【化2】



(式中、X₁およびX₂はそれぞれ同一でも異なってもよく、水素原子、重水素原子、ハロゲン原子、アルキル基またはアルコキシ基を表し、mは1～5の整数を表し、Zは下記式(I)または(II)

【化3】



で示されるエポキシ基であり、xおよびyはそれぞれ各単位の割合を示し、yはxよりも小さく0であってもよい)

【請求項3】 分子中に少なくともエポキシ構造あるいはアルコキシシラン構造を有する架橋剤と有機オリゴマーと重合開始剤を含む光導波路用感光性組成物において、有機オリゴマーが一般式(3)で表わされるシリコンオリゴマーであることを特徴とする光導波路用感光性組成物。

(In Formula, X displays hydrogen atom, deuterium atom, halogen atom and the alkyl group or alkoxy group, as for m with integer of 1 to 5, as for the x and y shows existence fraction of respective each unit, as for x and y together are not times when it is a 0, R₁ displays the methyl group, ethyl group or isopropyl group.)

[Claim 2] organic oligomer being General Formula (2) in photosensitive composition for optical waveguide which includes the crosslinking agent and organic oligomer and polymerization initiator which at least possess epoxy structure or alkoxy silane structure in molecule, it is a silicone oligomer which is displayed and the photosensitive composition for optical waveguide which densely is made feature.

[Chemical Formula 2]

(2)

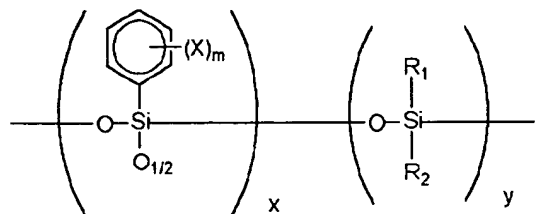
(In Formula, X₁ and X₂ respective identical or different, to display hydrogen atom, deuterium atom, halogen atom and alkyl group or alkoxy group, m to display integer of 1 to 5, as for Z below-mentioned Formula (I) or (II)

[Chemical Formula 3]

So with epoxy group which is shown, x and y shows ratio of the respective each unit, y to be small is good even with the 0 in comparison with x.)

[Claim 3] organic oligomer being general formula (3) in photosensitive composition for optical waveguide which includes the crosslinking agent and organic oligomer and polymerization initiator which at least possess epoxy structure or alkoxy silane structure in molecule, it is a silicone oligomer which is displayed and the photosensitive composition for optical waveguide which densely is made feature.

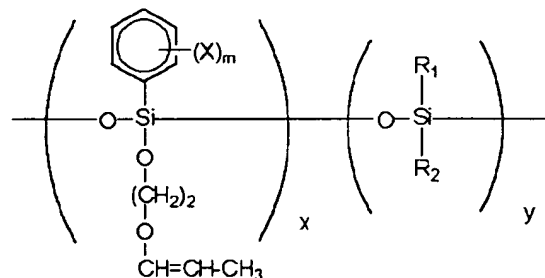
、〔化 4〕



(式中、Xは水素原子、重水素原子、ハロゲン原子、アルキル基またはアルコキシ基を表し、mは1～5の整数を表し、xおよびyはそれぞれ各単位の割合を示し、xおよびyはともに0であることはなく、R₁およびR₂は、それぞれ同一でも異なってもよく、メチル基、エチル基またはイソプロピル基を表す)

【請求項 4】 分子中に少なくともエポキシ構造あるいはアルコキシラン構造を有する架橋剤と有機オリゴマーと重合開始剤とを含む光導波路用感光性組成物において、有機オリゴマーが一般式(4)で表わされるシリコンオリゴマーであることを特徴とする光導波路用感光性組成物。

〔化 5〕



(式中、Xは水素原子、重水素原子、ハロゲン原子、アルキル基またはアルコキシ基を表し、mは1～5の整数を表し、xおよびyはそれぞれ各単位の割合を示し、xおよびyはともに0であることはなく、R₁およびR₂は、それぞれ同一でも異なってもよく、メチル基、エチル基またはイソプロピル基を表す)

【請求項 5】 基板上に分子中に少なくともエポキシ構造あるいはアルコキシラン構造を有する架橋剤と有機オリゴマーと光重合開始剤とを含む感光性物質を層状に形成し、該層にマスクを通してUV光を照射するか、あるいはパターン形状部分にのみ直接UV光を照射してパターン形状の潜像を形成し、その後未照射部を溶媒にて除去することにより光が通るコア部分のリッジパターンを形成する高分子光導波路パターン形

[Chemical Formula 4]

(3)

(In Formula, X displays hydrogen atom, deuterium atom, halogen atom and the alkyl group or alkoxy group, m displays integer of 1 to 5, x and y show the ratio of respective each unit, as for x and y together are not times when it is a 0, R₁ and R₂, respective identical or different, displays methyl group, ethyl group or isopropyl group.)

[Claim 4] organic oligomer being general formula (4) in photosensitive composition for optical waveguide which includes the crosslinking agent and organic oligomer and polymerization initiator which at least possess epoxy structure or alkoxy silane structure in molecule, it is a silicone oligomer which is displayed and the photosensitive composition for optical waveguide which densely is made feature.

[Chemical Formula 5]

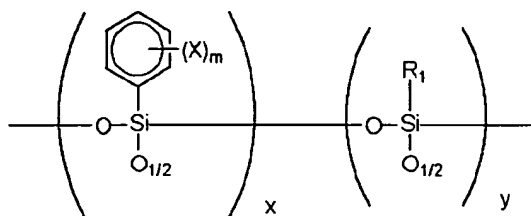
(4)

(In Formula, X displays hydrogen atom, deuterium atom, halogen atom and the alkyl group or alkoxy group, m displays integer of 1 to 5, x and y show the ratio of respective each unit, as for x and y together are not times when it is a 0, R₁ and R₂, respective identical or different, displays methyl group, ethyl group or isopropyl group.)

[Claim 5] Photosensitive substance which includes crosslinking agent and organic oligomer and photoinitiator which on substrate at least possess epoxy structure or alkoxy silane structure in molecule is formed in layer, UV light is irradiated to said layer through mask, Or irradiating UV light to only pattern portion directly, it forms the latent image of pattern, with polymer optical waveguide pattern formation method which forms ridge

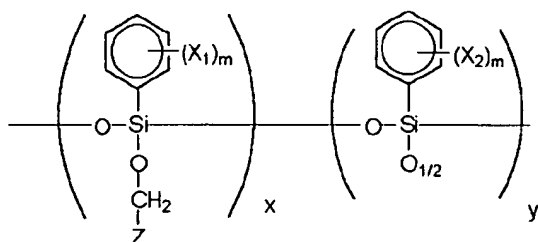
- 成方法であって、前記有機オリゴマーが、一般式（１）、（２）、（３）、および（４）からなる群から選ばれる少なくとも１つであることを特徴とする高分子光導波路パターン形成方法。

【化６】



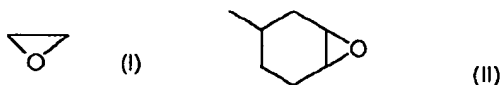
（式中、Xは水素原子、重水素原子、ハロゲン原子、アルキル基またはアルコキシ基を表し、mは１～５の整数であり、xおよびyはそれぞれ各ユニットの存在割合を示し、xおよびyはともに０であることなく、R₁は、メチル基、エチル基またはイソプロピル基を表す）

【化７】



（式中、X₁およびX₂はそれぞれ同一でも異なってもよく、水素原子、重水素原子、ハロゲン原子、アルキル基またはアルコキシ基を表し、mは１～５の整数を表し、Zは下記式（Ⅰ）または（Ⅱ）

【化８】



で示されるエポキシ基であり、xおよびyはそれぞれ各単位の割合を示し、yはxよりも小さく０であってもよい）

pattern of core portion which light passes after that by removing unirradiated part with the solvent, aforementioned organic oligomer, general formula (1), (2), (3), and is at least one which is chosen from group which consists of (4) and polymer optical waveguide pattern formation method which densely is made feature.

[Chemical Formula 6]

(1)

(In Formula, X displays hydrogen atom, deuterium atom, halogen atom and the alkyl group or alkoxy group, as for m with integer of 1 to 5, as for the x and y shows existence fraction of respective each unit, as for x and y together are not times when it is a 0, R₁ displays the methyl group, ethyl group or isopropyl group.)

[Chemical Formula 7]

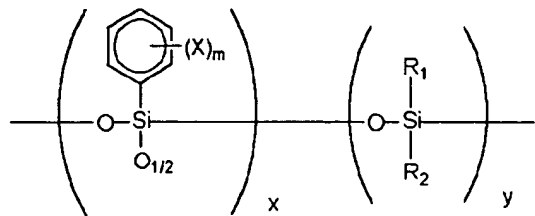
(2)

(In Formula, X₁ and X₂ respective identical or different, to display hydrogen atom, deuterium atom, halogen atom and alkyl group or alkoxy group, m to display integer of 1 to 5, as for Z below-mentioned Formula (I) or (II)

[Chemical Formula 8]

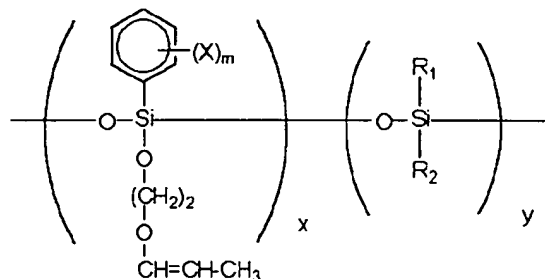
So with epoxy group which is shown, x and y shows ratio of the respective each unit, y to be small is good even with the 0 in comparison with x.)

【化 9】



(式中、Xは水素原子、重水素原子、ハロゲン原子、アルキル基またはアルコキシ基を表し、mは1～5の整数を表し、xおよびyはそれぞれ各単位の割合を示し、xおよびyはともに0であることはなく、R₁およびR₂は、それぞれ同一でも異なっていてもよく、メチル基、エチル基またはイソプロピル基を表す)

【化 10】



(式中、Xは水素原子、重水素原子、ハロゲン原子、アルキル基またはアルコキシ基を表し、mは1～5の整数を表し、xおよびyはそれぞれ各単位の割合を示し、xおよびyはともに0であることはなく、R₁およびR₂は、それぞれ同一でも異なっていてもよく、メチル基、エチル基またはイソプロピル基を表す)

【請求項6】 基板上にクラッド部分形成用樹脂層およびコア部分形成用の感光性物質の層をこの順に形成し、該コア部分形成用の感光性物質の層にマスクを通してUV光を照射するか、あるいはコア部分となるべきパターン部分にのみ直接UV光を照射してコア部分パターンの潜像を形成し、その後未照射部を溶媒にて除去することにより光が通るコア部分を形成し、次いで該コア部分を埋め込むように前記クラッド部分形成用樹脂層と同一の樹脂からなる層を形成する、高分子光導波路パターン形成方法であって、前記感光性物質が、分子中に少なくともエポキシ構造あるいはアルコキシシラン構造を有する架橋剤と有機オリゴマーと光重合開始剤を含み、かつ、前記有機オリゴマーが、一般式(1)、(2)、(3)および(4)からなる群から選ばれる少なくとも1つであることを特徴とする高分子光導波路パターン形成方法。

[Chemical Formula 9]

(3)

(In Formula, X displays hydrogen atom, deuterium atom, halogen atom and the alkyl group or alkoxy group, m displays integer of 1 to 5, x and y show the ratio of respective each unit, as for x and y together are not times when it is a 0, R₁ and R₂, respective identical or different, displays methyl group, ethyl group or isopropyl group.)

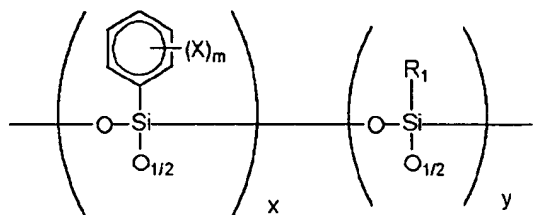
[Chemical Formula 10]

(4)

(In Formula, X displays hydrogen atom, deuterium atom, halogen atom and the alkyl group or alkoxy group, m displays integer of 1 to 5, x and y show the ratio of respective each unit, as for x and y together are not times when it is a 0, R₁ and R₂, respective identical or different, displays methyl group, ethyl group or isopropyl group.)

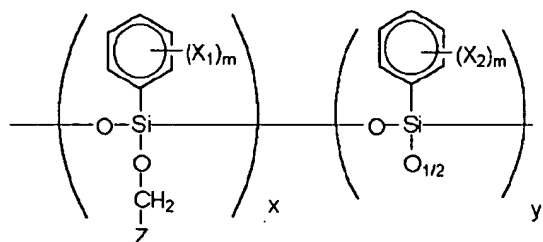
[Claim 6] On substrate layer of photosensitive substance of clad portion forming resin layer and core portion forming is formed in this order, UV light is irradiated to layer of photosensitive substance of said core portion forming through the mask, Or irradiating UV light to only pattern portion which should become the core portion directly, it forms latent image of core portion pattern, core portion which light passes after that by removing the unirradiated part with solvent is formed, Next, in order to imbed said core portion, as aforementioned clad portion forming resin layer the layer which consists of same resin is formed, with polymer optical waveguide pattern formation method, the aforementioned photosensitive substance, including crosslinking agent and organic oligomer and photoinitiator which at least possess epoxy structure or alkoxysilane structure in molecule, at the same time, aforementioned organic

【化 1 1】



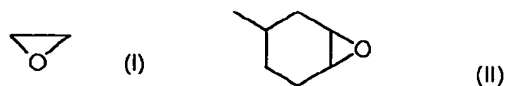
(式中、Xは水素原子、重水素原子、ハロゲン原子、アルキル基またはアルコキシ基を表し、mは1～5の整数であり、xおよびyはそれぞれ各ユニットの存在割合を示し、xおよびyはともに0であることはなく、R₁は、メチル基、エチル基またはイソプロピル基を表す)

【化 1 2】



(式中、X₁およびX₂はそれぞれ同一でも異なってもよく、水素原子、重水素原子、ハロゲン原子、アルキル基またはアルコキシ基を表し、mは1～5の整数を表し、Zは下記式(Ⅰ)または(Ⅱ)

【化 1 3】



で示されるエポキシ基であり、xおよびyはそれぞれ各単位の割合を示し、yはxよりも小さく0であってもよい)

oligomer, is at least one which is chosen from the group which consists of general formula (1), (2) and (3) and (4) and polymer optical waveguide pattern formation method which densely is made feature.

[Chemical Formula 11]

(1)

(In Formula, X displays hydrogen atom, deuterium atom, halogen atom and the alkyl group or alkoxy group, as for m with integer of 1 to 5, as for the x and y shows existence fraction of respective each unit, as for x and y together are not times when it is a 0, R₁ displays the methyl group, ethyl group or isopropyl group.)

[Chemical Formula 12]

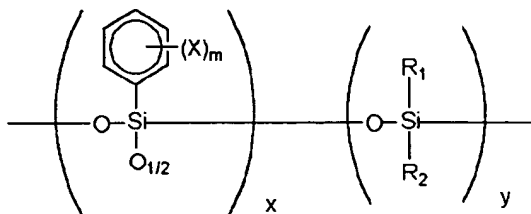
(2)

(In Formula, X₁ and X₂ respective identical or different, to display hydrogen atom, deuterium atom, halogen atom and alkyl group or alkoxy group, m to display integer of 1 to 5, as for Z below-mentioned Formula (I) or (II)

[Chemical Formula 13]

So with epoxy group which is shown, x and y shows ratio of the respective each unit, y to be small is good even with the 0 in comparison with x.)

、 【化 14】



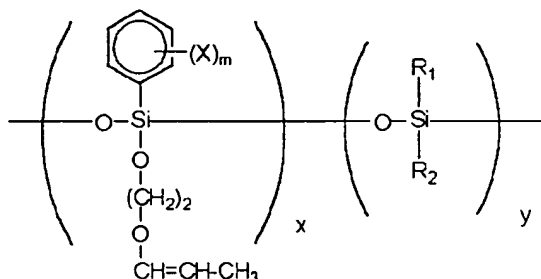
[Chemical Formula 14]

(3)

(式中、Xは水素原子、重水素原子、ハロゲン原子、アルキル基またはアルコキシ基を表し、mは1～5の整数を表し、xおよびyはそれぞれ各単位の割合を示し、xおよびyはともに0であることはなく、R₁およびR₂は、それぞれ同一でも異なってもよく、メチル基、エチル基またはイソプロピル基を表す)

(In Formula, X displays hydrogen atom, deuterium atom, halogen atom and the alkyl group or alkoxy group, m displays integer of 1 to 5, x and y show the ratio of respective each unit, as for x and y together are not times when it is a 0, R₁ and R₂, respective identical or different, displays methyl group, ethyl group or isopropyl group.)

【化 15】



[Chemical Formula 15]

(4)

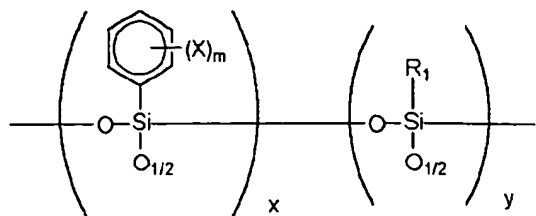
(式中、Xは水素原子、重水素原子、ハロゲン原子、アルキル基またはアルコキシ基を表し、mは1～5の整数を表し、xおよびyはそれぞれ各単位の割合を示し、xおよびyはともに0であることはなく、R₁およびR₂は、それぞれ同一でも異なってもよく、メチル基、エチル基またはイソプロピル基を表す)

(In Formula, X displays hydrogen atom, deuterium atom, halogen atom and the alkyl group or alkoxy group, m displays integer of 1 to 5, x and y show the ratio of respective each unit, as for x and y together are not times when it is a 0, R₁ and R₂, respective identical or different, displays methyl group, ethyl group or isopropyl group.)

【請求項7】 一般式(1)、(2)、(3)および(4)からなる群から選ばれる少なくとも1つである有機オリゴマーと重合開始剤と架橋剤を含む高分子光導波路用感光性組成物の製造方法であって、有機オリゴマーと分子中に少なくともエポキシ構造あるいはアルコキシシラン構造を有する架橋剤とを固体触媒の存在下に加熱する工程、固体触媒を濾別し濾液を濃縮しさらに重合開始剤を加える工程を含むことを特徴とする高分子光導波路用感光性組成物の製造方法。

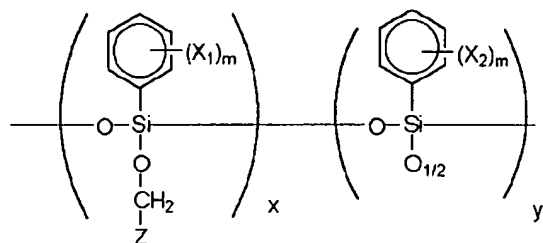
[Claim 7] With manufacturing method of photosensitive composition for polymer optical waveguide which includes organic oligomer and the polymerization initiator and crosslinking agent which are at least one which is chosen from the group consisting of general formula (1), (2) and (3) and (4), step which heats the crosslinking agent which at least possesses epoxy structure or alkoxy silane structure in organic oligomer and the molecule under existing of solid catalyst. manufacturing method of photosensitive composition for polymer optical waveguide where it filters solid catalyst and concentrates filtrate and furthermore includes step which adds the polymerization initiator and densely makes feature.

【化 16】



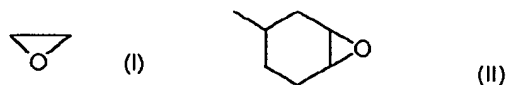
(式中、Xは水素原子、重水素原子、ハロゲン原子、アルキル基またはアルコキシ基を表し、mは1～5の整数であり、xおよびyはそれぞれ各ユニットの存在割合を示し、xおよびyはともに0であることなく、R₁は、メチル基、エチル基またはイソプロピル基を表す)

【化 17】



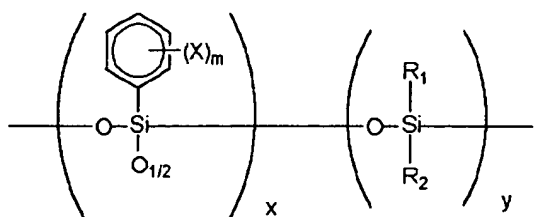
(式中、X₁およびX₂はそれぞれ同一でも異なってもよく、水素原子、重水素原子、ハロゲン原子、アルキル基またはアルコキシ基を表し、mは1～5の整数を表し、Zは下記式(I)または(II)

【化 18】



で示されるエポキシ基であり、xおよびyはそれぞれ各単位の割合を示し、yはxよりも小さく0であってもよい)

【化 19】



[Chemical Formula 16]

(1)

(In Formula, X displays hydrogen atom, deuterium atom, halogen atom and the alkyl group or alkoxy group, as for m with integer of 1 to 5, as for the x and y shows existence fraction of respective each unit, as for x and y together are not times when it is a 0, R₁ displays the methyl group, ethyl group or isopropyl group.)

[Chemical Formula 17]

(2)

(In Formula, X₁ and X₂ respective identical or different, to display hydrogen atom, deuterium atom, halogen atom and alkyl group or alkoxy group, m to display integer of 1 to 5, as for Z below-mentioned Formula (I) or (II)

[Chemical Formula 18]

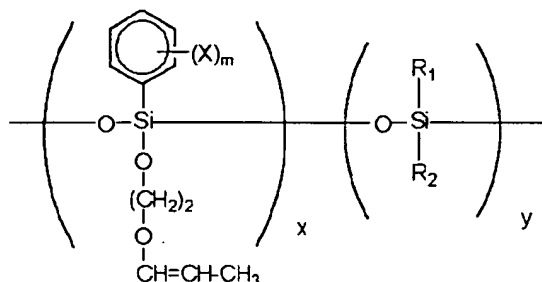
So with epoxy group which is shown, x and y shows ratio of the respective each unit, y to be small is good even with the 0 in comparison with x.)

[Chemical Formula 19]

(3)

(式中、Xは水素原子、重水素原子、ハロゲン原子、アルキル基またはアルコキシ基を表し、mは1～5の整数を表し、xおよびyはそれぞれ各単位の割合を示し、xおよびyはともに0であることはなく、R₁およびR₂は、それぞれ同一でも異なっていてもよく、メチル基、エチル基またはイソプロピル基を表す)

【化20】



(式中、Xは水素原子、重水素原子、ハロゲン原子、アルキル基またはアルコキシ基を表し、mは1～5の整数を表し、xおよびyはそれぞれ各単位の割合を示し、xおよびyはともに0であることはなく、R₁およびR₂は、それぞれ同一でも異なっていてもよく、メチル基、エチル基またはイソプロピル基を表す)

【請求項8】 高分子光導波路パターン形成方法であって、一般式(1)、(2)、(3)および(4)からなる群から選ばれる少なくとも1つである有機オリゴマーと重合開始剤と分子中に少なくともエポキシ構造あるいはアルコキシシラン構造を有する架橋剤と固体触媒とを含む高分子光導波路用感光性組成物を光導波路を形成すべき部分に塗布・乾燥することにより高分子光導波路用感光性組成物膜を得る工程と、

前記工程で得られた高分子光導波路用感光性組成物膜に対してマスク越しに光照射する工程と、

前記光照射する工程に続けて、前記高分子光導波路用感光性組成物膜をウエットエッチングすることにより、直接コアリッジパターンを形成する工程を含むことを特徴とする高分子光導波路パターン形成方法。

(In Formula, X displays hydrogen atom, deuterium atom, halogen atom and the alkyl group or alkoxy group, m displays integer of 1 to 5, x and y show the ratio of respective each unit, as for x and y together are not times when it is a 0, R₁ and R₂, respective identical or different, displays methyl group, ethyl group or isopropyl group.)

[Chemical Formula 20]

(4)

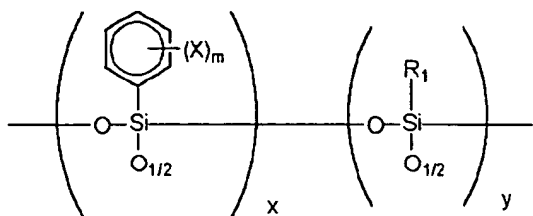
(In Formula, X displays hydrogen atom, deuterium atom, halogen atom and the alkyl group or alkoxy group, m displays integer of 1 to 5, x and y show the ratio of respective each unit, as for x and y together are not times when it is a 0, R₁ and R₂, respective identical or different, displays methyl group, ethyl group or isopropyl group.)

[Claim 8] With polymer optical waveguide pattern formation method, step which obtains photosensitive composition film for polymer optical waveguide the photosensitive composition for polymer optical waveguide which includes crosslinking agent and solid catalyst which at least possess epoxy structure or alkoxy silane structure in organic oligomer and polymerization initiator and the molecule which are at least one which is chosen from group which consists of general formula (1), (2) and (3) and (4) coating fabric* by drying in the portion which should form optical waveguide.

Vis-a-vis photosensitive composition film for polymer optical waveguide which is acquired with the aforementioned step in mask crossing over illumination step which is done.

Continuing in step which aforementioned illumination is done, the polymer optical waveguide pattern formation method which includes step which directly forms the core ridge pattern by wet etching doing photosensitive composition film for aforementioned

polymer optical waveguide, densely makes feature.



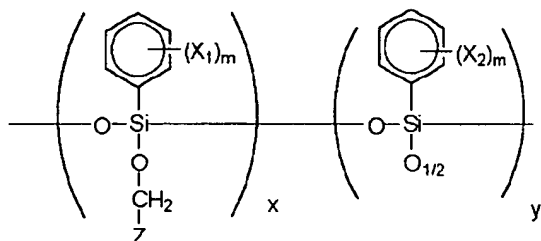
(1)

(式中、Xは水素原子、重水素原子、ハロゲン原子、アルキル基またはアルコキシ基を表し、mは1～5の整数であり、xおよびyはそれぞれ各ユニットの存在割合を示し、xおよびyはともに0であることはなく、R₁は、メチル基、エチル基またはイソプロピル基を表す)

(In Formula, X displays hydrogen atom, deuterium atom, halogen atom and the alkyl group or alkoxy group, as for m with integer of 1 to 5, as for the x and y shows existence fraction of respective each unit, as for x and y together are not times when it is a 0, R₁ displays the methyl group, ethyl group or isopropyl group.)

【化21】

[Chemical Formula 21]



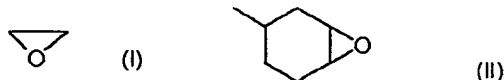
(2)

(式中、X₁およびX₂はそれぞれ同一でも異なってもよく、水素原子、重水素原子、ハロゲン原子、アルキル基またはアルコキシ基を表し、mは1～5の整数を表し、Zは下記式(I)または(II)

(In Formula, X₁ and X₂ respective identical or different, to display hydrogen atom, deuterium atom, halogen atom and alkyl group or alkoxy group, m to display integer of 1 to 5, as for Z below-mentioned Formula (I) or (II)

【化22】

[Chemical Formula 22]

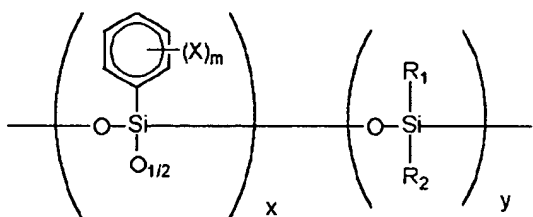


で示されるエポキシ基であり、xおよびyはそれぞれ各単位の割合を示し、yはxよりも小さく0であってよい)

So with epoxy group which is shown, x and y shows ratio of the respective each unit, y to be small is good even with the 0 in comparison with x.)

【化23】

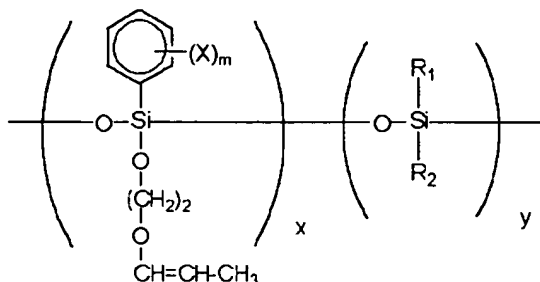
[Chemical Formula 23]



(3)

(式中、Xは水素原子、重水素原子、ハロゲン原子、アルキル基またはアルコキシ基を表し、mは1～5の整数を表し、xおよびyはそれぞれ各単位の割合を示し、xおよびyはともに0であることはなく、R₁およびR₂は、それぞれ同一でも異なっていてもよく、メチル基、エチル基またはイソプロピル基を表す)

【化24】



(式中、Xは水素原子、重水素原子、ハロゲン原子、アルキル基またはアルコキシ基を表し、mは1～5の整数を表し、xおよびyはそれぞれ各単位の割合を示し、xおよびyはともに0であることはなく、R₁およびR₂は、それぞれ同一でも異なっていてもよく、メチル基、エチル基またはイソプロピル基を表す)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高分子光導波路用感光性組成物およびその製造方法ならびにそれを用いた高分子光導波路パターン形成方法に関するものである。本発明は、一般光学や微小光学分野で、かつ、光通信または光情報処理の分野で用いられる種々の光導波路、光集積回路、光配線板等に利用できる。

【0002】

【従来の技術】市場要求とナショナルイニシアチブに後押しされて、大容量光ファイバーネットワークの構築とFTTXの整備が加速されている。すなわち、アレイ光導波路格子(AWG)をキーデバイスとするWDM-MUX/DEMUXが実用レベルに達し、大容量で拡張性の高いネットワークが現実のものになってきた。今後は、伝送路、MUX/DEMUXに続き、大規模ノード、ローカル網、各種LANシステムの光化に対する市場要求が予想される。

(In Formula, X displays hydrogen atom, deuterium atom, halogen atom and the alkyl group or alkoxy group, m displays integer of 1 to 5, x and y show the ratio of respective each unit, as for x and y together are not times when it is a 0, R₁ and R₂, respective identical or different, displays methyl group, ethyl group or isopropyl group.)

[Chemical Formula 24]

(4)

(In Formula, X displays hydrogen atom, deuterium atom, halogen atom and the alkyl group or alkoxy group, m displays integer of 1 to 5, x and y show the ratio of respective each unit, as for x and y together are not times when it is a 0, R₁ and R₂, respective identical or different, displays methyl group, ethyl group or isopropyl group.)

[Description of the Invention]

[0001]

[Technological Field of Invention] This invention is photosensitive composition for polymer optical waveguide and something regarding its manufacturing method and polymer optical waveguide pattern formation method which uses that. As for this invention, with general optics and minute optics field, at the same time, it can utilize in various optical waveguide, optical integrated circuit and optical circuitry sheet etc which are used with field of optical communication or optical computing.

[0002]

[Prior Art] Being boosted by market demand and national initiative, construction of the large capacity optical fiber network and service of FTTX accelerate. WDM-MUX/DEMUX which designates namely, array optical waveguide lattice (AWG) as key device reached to the practical level, network where extensibility is high with large capacity became actual ones. In future, it follows transmission path and MUX/DEMUX, market demand for the making optical of large scale

【0003】高分子材料は無機ガラスと同様に光学的に等方な低導波損失アモルファス媒体であり、受動光回路への応用が期待されている。さらに、高分子材料は、ガラスよりも一桁大きな熱光学 (TO) 定数等を利用してTOスイッチ等の導波路材料としても利用され始めている。具体的な導波路材料としては、アクリル高分子、アクリル樹脂、ポリイミド、シリコン樹脂、エポキシ樹脂、ポリカーボネートなどを挙げることができる。光導波路材料に求められる特性は多岐に渡り、なかでも、透明性、耐熱性、光学等方性、加工性は、特に重要な特性とされている。

【0004】透明性に関しては、高分子材料のほとんどは可視域で極めて透明である一方、通信波長域とされる近赤外領域では、炭素-水素 (ハイドロカーボン骨格など) あるいは酸素-水素 (水酸基など) の振動吸収の倍音が透明性を減少させる要因となっている。したがって、基本骨格のフルオロカーボン化やシロキサン骨格の導入などが試みられている。

【0005】耐熱性に関しては、剛直な骨格のポリイミドや堅牢なシロキサン骨格、熱や光による架橋構造などが採用されている。

【0006】光学等方性に関しては、芳香環など光学異方性のある成分が配向しないことが望ましい。ただし、前項の耐熱性向上のための剛直または堅牢な骨格は分子の配向を促進させるため、通常、耐熱性と光学等方性とは相反する傾向にある。

【0007】加工性は、光導波路の場合は、主にコア・クラッド構造の形成性を指す。高分子量の高分子材料を溶液からスピコートする場合はインターミキシングが起こりやすく、導波路加工性に問題が多い。一方、低分子量のオリゴマーを成膜した後、それを光や熱で架橋するタイプは、架橋後の成膜したポリマーは溶媒に不溶化するので、インターミキシングを防ぐことができ、その結果、加工性に優れるものが多いという傾向がある。

【0008】高分子材料は、スピコート法やディップ法等により容易に薄膜を形成することができ、大面積の光導波路を作製するのに適している。また、かかる方法によれば、成膜に際して高温での熱処理工程を含まないで、高温での熱処理が困難な半導体基板や

node, local net and various LAN system is expected.

[0003] As for polymeric material with isotropic low wave conduction loss amorphous medium, application to the passive optical circuit is expected to optical in same way as inorganic glass. Furthermore, polymeric material has started to be utilized as TO switch or other waveguide material making use of one magnitude large thermal optics (TO) constant etc in comparison with glass. As exemplary waveguide material, acrylic polymer, acrylic resin, polyimide, silicone resin, epoxy resin and polycarbonate etc can be listed. As for characteristic which is sought from optical waveguide charge, transparency, the heat resistance, optical isotropy and fabricability are made especially important characteristic even among them over diversity.

[0004] In regard to transparency, majority of polymeric material although it is quite transparent with visible region with near infrared region which makes communication wavelength region, the carbon-hydrogen (Such as hydrocarbon skeleton) or has become factor to which harmonic of vibration absorption of the oxygen-hydrogen (Such as hydroxy group) decreases transparency. Therefore, fluorocarbon conversion of basic skeleton and introduction etc of the siloxane skeleton are tried.

[0005] In regard to heat resistance, polyimide and rigid siloxane skeleton of rigid skeleton and the crosslinked structure etc are adopted with heat or light.

[0006] In regard to optical isotropy, optical anisotropy component which such as aromatic ring has does not do orientation, it is desirable densely. However, as for stiff and straight or rigid skeleton for heat resistance improvement of the front section in order to promote orientation of molecule, the usually, there is a tendency which reciprocal is done heat resistance and the optical isotropy.

[0007] Fabricability, in case of optical waveguide, points to formability of core * cladding structure mainly. When spin coating it does polymeric material of high molecular weight from solution, the intermixing is easy to happen, problem is many in waveguide fabricability. On one hand, because film formation after doing oligomer of low molecular weight, that with light and heat type which crosslinking is done film formation after the crosslinking insolubilization does polymer which is done in solvent, the intermixing is prevented, it is possible densely, there is a tendency that as a result, those which are superior in fabricability are many.

[0008] It is suitable in order polymeric material, forms thin film easily with the spin coating method and dip method etc be able to do, to produce optical waveguide of the large surface area densely. In addition, because thermal processing step with high temperature is not

- 、プラスチック基板等の基板上に光導波路を作製できるという利点がある。更に、高分子材料の柔軟性や強靱性を活かしたフレキシブルな光導波路の作製も可能である。このような理由から、光通信の分野で用いられる光集積回路、光情報処理の分野で用いられる光配線板等の光導波路部品等を、高分子光学材料を用いて大量・安価に製造することが期待されている。

【0009】高分子光学材料は耐熱性又は耐湿性といった耐環境性の点で問題があるとされてきたが、近年、ベンゼン環などの芳香族基を含有させたり、あるいは無機高分子を用いることにより耐熱性を向上させた材料が、例えば、特開平3-43423号に開示されている。高分子材料は上述のように薄膜形成や熱処理工程などに特徴をもっており、耐熱性や耐湿性といった問題点も改善されつつある。

【0010】高分子光導波路の作成方法としては、高分子材料中にモノマーを含ませておき、光照射により一部分モノマーと反応させて照射部分と非照射部分との間に屈折率差を作るフォトリソグラフィあるいは選択光重合法（黒川ら、アプライドオプティクス第17巻第646頁、1978年）、リソグラフィやエッチングなど半導体加工に用いる方法を適用したもの（今村ら、エレクトロニクスレーサー、第27巻第1342頁、1991年）、簡易性が高く、量産性にも優れている感光性高分子あるいはレジストを用いた方法（トレウェスら、SPIE第1177巻第379頁、1989年）がある。また、エポキシオリゴマー等に光重合開始剤を添加し、光照射によりコア部を形成し、未硬化部を除去する導波路作製法が、特開平10-253845号に開示されている。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】上記で説明したように、光導波路用の高分子材料への要求項目は多く、中には、耐熱性と光学等方性のように、分子構造上相反する要求もあり、全ての条件を同時に満たす材料は極めて少ないという解決すべき課題がある。しかし、皆無ではなく、例えば、熱硬化シリコン樹脂のように、ラダー状シロキサン骨格による透明性と耐熱性の両立、ランダム熱架橋による光学等方性の確保、オリゴマーを成膜し熱架橋して溶媒不溶化することによるコ

included according to this method, in case of film formation, there is a benefit that can produce optical waveguide on semiconductor substrate and plastic substrate or other group sheet where thermal processing with the high temperature is difficult. Furthermore, also flexibility of polymeric material and production of flexible optical waveguide which utilizes toughness are possible. From this kind of reason, optical integrated circuit which is used with field of the optical communication and it produces it is expected to large scale * inexpensive densely the optical circuitry sheet or other optical waveguide part etc which is used with field of optical computing, making use of the polymer optical material.

[0009] Polymer optical material assumed that there is a problem in point of environmental resistance such as heat resistance or moisture resistance, but recently, benzene ring or other aromatic group is contained, the material which improves, has been disclosed heat resistance in for example Japan Unexamined Patent Publication Hei 3-43423 number or by using inorganic polymer. Also problem where polymeric material above-mentioned way had feature in the thin film formation, and heat treatment step etc such as heat resistance and moisture resistance is being improved.

[0010] As forming method of polymer optical waveguide, monomer is made to include in polymeric material, reacting with one part monomer with illumination, there is a method (pick-up wiping cloth and others, SPIE 11th Vol. 77 379 page and 1989) which uses photosensitive polymer or resist where photo rocking or selective photopolymerization method which makes refractive index difference between the irradiated part and unirradiated portion (Kurokawa and others, Applied optics Vol. 17 6th 46 page and 1978), those which apply method which is used for semiconductor processing such as lithography and etching (Imamura and others, electronics letter, Vol. 27 13th 42 page and 1991), simplicity is high, is superior even in mass productivity. In addition, photoinitiator is added to epoxy oligomer etc, core is formed with illumination, waveguide production method which removes uncured part, is disclosed in the Japan Unexamined Patent Publication Hei 10-253845 number.

[0011]

[Problems to be Solved by the Invention] As explained at description above, as for requirement to polymeric material for the optical waveguide it is many, like heat resistance and optical isotropy, molecular structure upper phase there is also request which opposes in, as for material which fills up the all condition simultaneously there is a problem to be solved that quite is little. But, it is not nil, like for example thermosetting silicone resin, with ladder condition siloxane skeleton the both

、ア・クラッド構造形成の容易さを同時に満たす例もある。

【0012】このように、光導波路材料として傑出した特性を有するシリコン樹脂ではあるが、加工性においては、コアリッジを作製する際に、ガラスや半導体などの無機材料と同様に、ドライエッチングプロセスにより、複数の工程で長時間の加工を要するという、まだ不十分な部分を有している。したがって、光導波路用シリコン樹脂に関しては、一部の高分子系、すなわち、光硬化性樹脂で既に実現されているように、光架橋し未反応部分を溶媒で洗い流す簡便な方法で直接コアリッジを作製できることが望まれる。

【0013】通常、シリコンオリゴマーに光硬化性を付与する方法としては、光カチオン重合性を有するエポキシ基やビニルエーテル基、あるいはラジカル重合性のアクリル基を、シリコンオリゴマー自体に共有結合で組み込む方法が用いられる。しかしながら、これらの方法では、シロキサン結合よりも架橋による側鎖間の結合が支配的となり、耐熱性等に問題が生じるばかりでなく、エポキシの場合は水酸基が、ビニルエーテルやアクリルの場合は炭化水素の比率が増えることによる導波損失増大が避けられない。

【0014】本発明は、光導波路用高分子材料に関する、このような現状に鑑みてなされた光導波路用感光性組成物および高分子光導波路パターン形成方法の発明である。その目的は、上記課題を解決し、高分子材料に対して、新たに光感光性を付与し、簡易かつ高速な導波路形成を可能とし、透明性、耐熱性、光学等方性、加工性の全てに優れる光導波路材料を提供することにある。

【0015】光導波路材料の耐熱性を向上させるためにベンゼン環などの芳香族基を含有させると、ベンゼン環などの芳香族基が配向して光学的異方性を発現するため複屈折が大きくなる。したがって、かかる材料を用いて作製された光導波路等は偏波依存性を有しており、入射光の強度が一定であったとしても偏波面の変動によりその出力特性が変動してしまう。特に、シングルモード系の光導波路として実際に用いる場合には問題となる。偏波依存性を解消するには偏光子等と組み合わせて用いることが必要であるが、光デバイス

achievements of transparency and heat resistance, with random thermal crosslinking optical isotropy it guarantees, oligomer film formation thermal crosslinking does and there is also an example which fills up ease of core * cladding structure formation simultaneously by the fact that solvent insolubilization it does.

[0012] This way, is silicone resin which possesses characteristic which is prominent as optical waveguide charge, but when producing core ridge regarding fabricability, you say that in same way as glass and semiconductor or other inorganic material, processing the lengthy is required with step of multiple with dry etching process, still it has possessed insufficient portion. Therefore, in regard to silicone resin for optical waveguide, in order polymer system of part, to be already actualized with namely, photocurable resin, photocrosslinking it does and core ridge it can be produced it is desired directly densely with the simple method which washes away unreacted portion with solvent.

[0013] Usually, method which is installed in silicone oligomer itself with covalent bond can use acrylic group of epoxy group and vinyl ether group or radically polymerizable which possess photocationic polymerization characteristic as method which grants photocurable to silicone oligomer. But, with these method, connection between side chain becomes dominant with crosslinking in comparison with siloxane bond, when problem not only occurring, when it is a epoxy, hydroxy group, it is a vinyl ether and a acrylic in the heat resistance etc, cannot avoid wave conduction loss increase by fact that the ratio of hydrocarbon increases.

[0014] This invention, it regards polymeric material for optical waveguide, considering to this kind of present state, it is a photosensitive composition for optical waveguide and an invention of the polymer optical waveguide pattern formation method which it is possible. It is to offer optical waveguide charge where object solves the above-mentioned problem, grants optical photosensitive anew vis-a-vis the polymeric material, makes simplicity and high speed waveguide formation possible, is superior in the all of transparency, heat resistance, optical isotropy and fabricability.

[0015] When benzene ring or other aromatic group is contained in order to improve, benzene ring or other aromatic group orientation doing heat resistance of optical waveguide charge, in order to reveal optical anisotropy, the birefringence becomes large. Therefore, making use of this material, optical waveguide etc which is produced had had polarization dependency, assuming, that strength of incident light was fixed, the output characteristic fluctuates with fluctuation of polarization aspect. Especially, when it uses actually, as optical

、の構成がかなり複雑になるという欠点があり、実用上好ましくない。

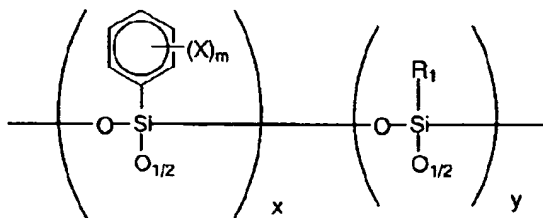
【0016】本発明の高分子光導波路パターン形成方法は、このような現状に鑑みてなされたものである。その目的は、簡易なパターン形成能を有し、耐熱性及び耐湿性に優れ、複屈折が小さく、加工性に優れた有機オリゴマーを用いることにより、簡易で量産性に優れ、かつ光部品との接続が容易に行われる高分子光導波路パターンの形成方法を提供することにある。

【0017】

【課題を解決するための手段】本発明の第1の態様は、分子中に少なくともエポキシ構造あるいはアルコキシシラン構造を有する架橋剤と有機オリゴマーと重合開始剤とを含む光導波路用感光性組成物において、有機オリゴマーが一般式(1)で表わされるシリコンオリゴマーであることを特徴とする。

【0018】

【化36】



【0019】(式中、Xは水素原子、重水素原子、ハロゲン原子、アルキル基またはアルコキシ基を表し、mは1～5の整数であり、xおよびyはそれぞれ各ユニットの存在割合を示し、xおよびyはともに0であることはなく、R1は、メチル基、エチル基またはイソプロピル基を表す)本発明の第2の態様は、分子中に少なくともエポキシ構造あるいはアルコキシシラン構造を有する架橋剤と有機オリゴマーと重合開始剤とを含む光導波路用感光性組成物において、有機オリゴマーが一般式(2)で表わされるシリコンオリゴマーであることを特徴とする。|

waveguide of single mode type it becomes problem polarization dependency is cancelled, it uses combining with polarizer etc it is necessary densely, but there is a deficiency that in regard to utility is not desirable constitution of optical device considerably becomes complicated.

[0016] As for polymer optical waveguide pattern formation method of this invention, considering to this kind of present state, it is something which it is possible. object has simple pattern-forming ability, is superior in heat resistance and thermoisture resistance, being simple by using organic oligomer to which birefringence is small, is superior in fabricability, it is superior in mass productivity, it is to offer the formation method of polymer optical waveguide pattern where at same time connection with optical component is done easily.

[0017]

[Means to Solve the Problems] First embodiment of this invention organic oligomer being General Formula (1) in photosensitive composition for the optical waveguide which includes crosslinking agent and organic oligomer and polymerization initiator which at least possess epoxy structure or alkoxysilane structure in molecule, is silicone oligomer which is displayed, densely it makes feature.

[0018]

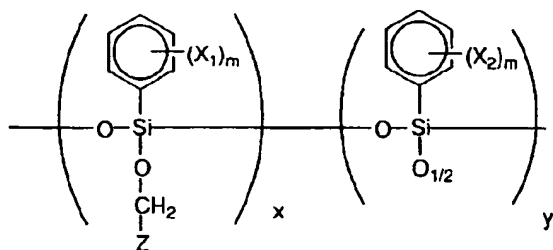
[Chemical Formula 36]

(1)

[0019] Second embodiment of (In Formula, X displays hydrogen atom, deuterium atom, halogen atom and the alkyl group or alkoxy group, as for m with integer of 1 to 5, as for the x and y shows existence fraction of respective each unit, as for x and y together are not times when it is a 0, R1, displays the methyl group, ethyl group or isopropyl group.) this invention organic oligomer being General Formula (2) in photosensitive composition for the optical waveguide which includes crosslinking agent and organic oligomer and polymerization initiator which at least possess epoxy structure or alkoxysilane structure in molecule, is silicone oligomer which is displayed, densely it makes feature.

【0020】

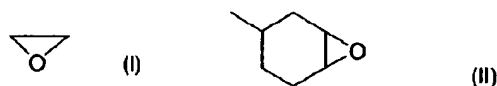
【化37】



【0021】(式中、 X_1 および X_2 はそれぞれ同一でも異なってもよく、水素原子、重水素原子、ハロゲン原子、アルキル基またはアルコキシ基を表し、 m は1～5の整数を表し、 Z は下記式(I)または(II)

【0022】

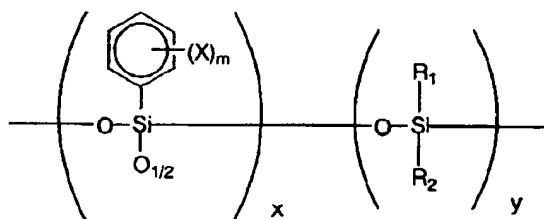
【化38】



【0023】で示されるエポキシ基であり、 x および y はそれぞれ各単位の割合を示し、 y は x よりも小さく0であってもよい。本発明の第3の態様は、分子中に少なくともエポキシ構造あるいはアルコキシシラン構造を有する架橋剤と有機オリゴマーと重合開始剤を含む光導波路用感光性組成物において、有機オリゴマーが一般式(3)で表わされるシリコンオリゴマーであることを特徴とする。

【0024】

【化39】



【0025】(式中、 X は水素原子、重水素原子、ハロゲン原子、アルキル基またはアルコキシ基を表し、 m は1～5の整数を表し、 x および y はそれぞれ各単位の割合を示し、 x および y はともに0であることはなく、 R_1 および R_2 は、それぞれ同一でも異なってい

[0020]

[Chemical Formula 37]

(2)

[0021] (In Formula, X_1 and X_2 respective identical or different, to display hydrogen atom, deuterium atom, halogen atom and alkyl group or alkoxy group, m to display integer of 1 to 5, as for Z below-mentioned Formula (I) or (II)

[0022]

[Chemical Formula 38]

[0023] So with epoxy group which is shown, x and y shows ratio of the respective each unit, y to be small is good even with the 0 in comparison with x .) embodiment of 3rd of this invention organic oligomer being general formula (3) in the photosensitive composition for optical waveguide which includes crosslinking agent and organic oligomer and the polymerization initiator which at least possess epoxy structure or alkoxy silane structure in molecule, is the silicone oligomer which is displayed, densely it makes feature.

[0024]

[Chemical Formula 39]

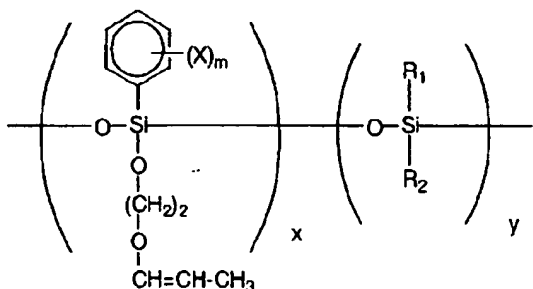
(3)

[0025] Embodiment of 4th of (In Formula, X displays hydrogen atom, deuterium atom, halogen atom and the alkyl group or alkoxy group, m displays integer of 1 to 5, x and y shows the ratio of respective each unit, as for x and y together are not times when it is a 0, R_1 and R_2 ,

てもよく、メチル基、エチル基またはイソプロピル基を表す) 本発明の第4の態様は、分子中に少なくともエポキシ構造あるいはアルコキシラン構造を有する架橋剤と有機オリゴマーと重合開始剤とを含む光導波路用感光性組成物において、有機オリゴマーが一般式(4)で表わされるシリコンオリゴマーであることを特徴とする。

[0026]

[化40]



[0027] (式中、Xは水素原子、重水素原子、ハロゲン原子、アルキル基またはアルコキシ基を表し、mは1～5の整数を表し、xおよびyはそれぞれ各単位の割合を示し、xおよびyはともに0であることはなく、R₁およびR₂は、それぞれ同一でも異なっているてもよく、メチル基、エチル基またはイソプロピル基を表す)

[0028]

[0029]

[0030]

[0031]

[0032] 本発明の第5の態様は、基板上に分子中に少なくともエポキシ構造あるいはアルコキシラン構造を有する架橋剤と有機オリゴマーと光重合開始剤とを含む感光性物質を層状に形成し、該層にマスクを通してUV光を照射するか、あるいはパターン形状部分にのみ直接UV光を照射してパターン形状の潜像を形成し、その後未照射部を溶媒にて除去することにより光が通るコア部分のリッジパターンを形成する高分子光導波路パターン形成方法であって、前記有機オリゴマーが、前記一般式(1)、(2)、(3)および(4)からなる群から選ばれる少なくとも1つであることを特徴とする。

[0033]

respective identical or different, displays methyl group, ethyl group or isopropyl group.) this invention organic oligomer being general formula (4) in the photosensitive composition for optical waveguide which includes crosslinking agent and organic oligomer and the polymerization initiator which at least possess epoxy structure or alkoxysilane structure in molecule, is the silicone oligomer which is displayed, densely it makes feature.

[0026]

[Chemical Formula 40]

(4)

[0027] (In Formula, X displays hydrogen atom, deuterium atom, halogen atom and the alkyl group or alkoxy group, m displays integer of 1 to 5, x and y show the ratio of respective each unit, as for x and y together are not times when it is a 0, R₁ and R₂, respective identical or different, displays methyl group, ethyl group or isopropyl group.)

[0028]

[0029]

[0030]

[0031]

[0032] As for embodiment of 5th of this invention, photosensitive substance which includes crosslinking agent and organic oligomer and photoinitiator which on substrate at least possess epoxy structure or alkoxysilane structure in molecule is formed in layer, UV light is irradiated to said layer through mask, Or irradiating UV light to only pattern portion directly, it forms the latent image of pattern, with polymer optical waveguide pattern formation method which forms ridge pattern of core portion which light passes after that by removing unirradiated part with the solvent, aforementioned organic oligomer, aforementioned general formula (1), (2), is the at least one which is chosen from group which consists of (3) and (4), densely it makes feature.

[0033]

【0034】本発明の第6の態様は、基板上にクラッド部分形成用樹脂層およびコア部分形成用の感光性物質の層をこの順に形成し、該コア部分形成用の感光性物質の層にマスクを通してUV光を照射するか、あるいはコア部分となるべきパターン部分にのみ直接UV光を照射してコア部分パターンの潜像を形成し、その後未照射部を溶媒にて除去することにより光が通るコア部分を形成し、次いで該コア部分を埋め込むように前記クラッド部分形成用樹脂層と同一の樹脂からなる層を形成する、高分子光導波路パターン形成方法であって、前記感光性物質が、分子中に少なくともエポキシ構造あるいはアルコキシラン構造を有する架橋剤と有機オリゴマーと光重合開始剤とを含み、かつ、前記有機オリゴマーが、前記一般式(1)、(2)、(3)および(4)からなる群から選ばれる少なくとも1つであることを特徴とする。

【0035】

【0036】本発明の第7の態様は、前記一般式(1)、(2)、(3)および(4)からなる群から選ばれる少なくとも1つである有機オリゴマーと重合開始剤と架橋剤を含む高分子光導波路用感光性組成物の製造方法であって、有機オリゴマーと分子中に少なくともエポキシ構造あるいはアルコキシラン構造を有する架橋剤とを固体触媒の存在下に加熱する工程、固体触媒を濾別し濾液を濃縮しさらに重合開始剤を加える工程を含むことを特徴とする。

【0037】

【0038】本発明の第8の態様は、高分子光導波路パターン形成方法において、前記一般式(1)、(2)、(3)および(4)からなる群から選ばれる少なくとも1つである有機オリゴマーと重合開始剤と分子中に少なくともエポキシ構造あるいはアルコキシラン構造を有する架橋剤と固体触媒とを含む高分子光導波路用感光性組成物を光導波路を形成すべき部分に塗布・乾燥することにより高分子光導波路用感光性組成物膜を得る工程と、前記工程で得られた高分子光導波路用感光性組成物膜に対してマスク越しに光照射する工程と、前記光照射する工程に続けて、前記高分子光導波路用感光性組成物膜をウェットエッチングすることにより、直接コアリッジパターンを形成する工程を含むことを特徴とする。

[0034] As for embodiment of 6th of this invention, On a substrate layer of photosensitive substance of clad portion forming resin layer and core portion forming is formed in this order, UV light is irradiated to layer of photosensitive substance of said core portion forming through the mask, Or irradiating UV light to only pattern portion which should become the core portion directly, it forms latent image of core portion pattern, core portion which light passes after that by removing the unirradiated part with solvent is formed, Next, in order to imbed said core portion, as aforementioned clad portion forming resin layer the layer which consists of same resin is formed, with polymer optical waveguide pattern formation method, the aforementioned photosensitive substance, including crosslinking agent and organic oligomer and photoinitiator which at least possess epoxy structure or alkoxysilane structure in molecule, at the same time, aforementioned organic oligomer, aforementioned general formula (1), (2), is the at least one which is chosen from group which consists of (3) and (4), densely it makes feature.

[0035]

[0036] As for embodiment of 7th of this invention, aforementioned general formula (1), (2), with manufacturing method of photosensitive composition for polymer optical waveguide which includes organic oligomer and the polymerization initiator and crosslinking agent which are at least one which is chosen from the group which consists of (3) and (4), step which heats crosslinking agent which at least possesses epoxy structure or alkoxysilane structure in organic oligomer and the molecule under existing of solid catalyst. Solid catalyst is filtered and filtrate is concentrated and furthermore the step which adds polymerization initiator is included, densely it makes feature.

[0037]

[0038] As for embodiment of 8th of this invention, regarding to polymer optical waveguide pattern formation method, the step which obtains photosensitive composition film for polymer optical waveguide aforementioned general formula (1), (2), photosensitive composition for polymer optical waveguide which includes crosslinking agent and solid catalyst which at least possess epoxy structure or alkoxysilane structure in organic oligomer and the polymerization initiator and molecule which are at least one which is chosen from group which consists of (3) and (4) coating fabric * by drying in portion which should form optical waveguide. Vis-a-vis photosensitive composition film for polymer optical waveguide which is acquired with the aforementioned step in mask crossing over illumination step which is done. Continuing in step which aforementioned illumination is done, it includes step which directly forms core ridge pattern, by the wet

【0039】

【0040】本発明者らは、これらの有機オリゴマー材料が、簡易なパタン形成能を有し、耐熱性及び耐湿性に優れ、複屈折が小さく、光部品との接続が容易な高分子光導波路パターンを形成できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0041】すなわち、本発明は、光照射により膜を硬化し適当な溶媒で現像する事により急峻で滑らかな壁面を持つ導波路リッジパターンを形成することができる。また従来の高分子材料では厚膜での導波路加工が非常に難しかったが、本発明によれば厚膜でも容易に導波路を加工することができる。さらに本発明によれば、液状オリゴマーの光硬化体の複屈折が 1×10^{-3} 以下にまで低減され、偏波依存性を許容値以下に低減することが可能となる。また、高分子光学材料の分子量を調整することにより、薄膜の形成工程に対応した適当な粘性を得ることができる。

【0042】

【発明の実施の形態】本発明は、上記の課題を解決するために、シリコン樹脂、エポキシ樹脂、アクリル樹脂本来の透明性、耐熱性、光学等方性を損なうことなく、直接コアリッジ作製が可能なそのような樹脂に光硬化性を付与するものである。

【0043】本発明においては、基板上にまたはクラッド層上に感光性物質を層状に形成する。この感光性物質は、有機オリゴマーおよび光開始重合剤を含むが、さらに架橋剤を含むことができる。

【0044】本発明に用いられる有機オリゴマーは、エポキシ系オリゴマー、シリコン系オリゴマーまたはアクリル系オリゴマーである。具体的には、上記式(1)～(6)のいずれかで表される化合物であり、これらは混合されていてもよい。

【0045】本発明に用いられる感光性物質が有機オリゴマーであることの利点は、

1) 硬化前の高分子材料の状態を非常に均一にすることができるので、紫外領域または可視域の光透過特性に優れ、硬化して形成された膜が厚くても十分な解像度を有すること、

etching doing photosensitive composition film for aforementioned polymer optical waveguide, densely it makes feature.

[0039]

[0040] As for these inventors, these organic oligomer material, have simple patterning talent, are superior in heat resistance and moisture resistance, birefringence is small, polymer optical waveguide pattern whose connection with optical component is easy can be formed densely discovering, the this invention it reached to completion.

[0041] Namely, this invention can harden membrane with illumination and can form waveguide ridge pattern which has smooth wall surface with steep by developing with suitable solvent. In addition with conventional polymeric material waveguide processing with thick film it was very difficult, but according to this invention waveguide can be processed easily even with thick film. Furthermore according to this invention, birefringence of photocuring body of the liquid oligomer is decreased to 1×10^{-3} or less, polarization dependency is decreased densely becomes possible below permissible value. In addition, suitable viscosity which corresponds to formation process of thin film by adjusting molecular weight of polymer optical material, can be acquired.

[0042]

[Embodiment of Invention] This invention in order to solve above-mentioned problem, silicone resin, the epoxy resin and acrylic resin original transparency, without impairing heat resistance and the optical isotropy, is something where directly core ridge production grants photocurable to possible that kind of resin.

[0043] Regarding to this invention, on substrate or on cladding layer it forms the photosensitive substance in layer. This photosensitive substance includes organic oligomer and photoinitiating polymerization agent, but furthermore crosslinking agent is included, it is possible densely.

[0044] Organic oligomer which is used for this invention, is epoxy oligomer, silicone type oligomer or the acrylic oligomer. With compound which concretely, is displayed with any of the above Formula (1) to (6), these may be mixed.

[0045] As for benefit of thing where photosensitive substance which is used for the this invention is organic oligomer,

Because 1) state of polymeric material before hardening can be designated very as uniform, it is superior in light transmission characteristic of ultraviolet region or visible region, hardening and film which was formed being

2) 硬化前的高分子材料の状態がオリゴマーであるため、基板等に凹凸部分があっても平坦化が可能であり、また、くまなく浸透するので様々な形状に対応した膜形成が可能であること、

3) オリゴマーがランダムに連結され硬化するため、硬化後の材料は複屈折性が小さくなること、にある。

【0046】本発明に用いられるエポキシ系オリゴマー材料の高分子化は、エポキシ系オリゴマー中に含まれるエポキシ基あるいはアルコキシ基と、水酸基との間がUV光照射により結合し、架橋することによって行われる。架橋反応を効率よく十分に起こさせるためには光重合開始剤を添加することが望ましい。感光性物質が架橋剤を含む場合には、架橋剤およびエポキシ系オリゴマー材料中のエポキシ基あるいはアルコキシ基と、水酸基との間がUV光照射により結合し、架橋することによって高分子化してもよい。

【0047】シリコンオリゴマーは、本来、光カチオン重合開始剤、いわゆる、酸発生剤が存在するだけで、架橋が進行する性質を備えている。したがって、シリコンオリゴマーと光カチオン重合開始剤のみの組み合わせでも、特定の条件のもとでは、光架橋を進行させることが原理的には可能である。

【0048】しかしながら、本発明者らが、鋭意検討したところ、シリコンオリゴマーと光カチオン重合開始剤のみの組み合わせでは、実際に十分な架橋が得られることは極めて稀であった。また、オリゴマーの分子量が高いほど、架橋が進む傾向は得られたが、再現性に乏しく、また、効果が不十分であった。さらに、置換基の配合が芳香族系に富む場合は、材料の分子量を上げること自体が困難であるという事情も重なり、汎用的な手法とはならなかった。

【0049】次に、本発明者らは、シリコンオリゴマーに光カチオン重合開始剤を含有させて基板上に膜化した後、これを加熱処理して分子量を上げ、その後、光照射して硬化させるという方法を試みた。シリコンオリゴマーの種類や加熱条件によっては、稀に十分な架橋が得られる場合もあったが、大半は架橋が不十分である上、前述と同様に再現性の面で不安が残るものであった。

【0050】ここに至って、本発明者らは、シリコ

thick, it possesses sufficient resolution,

Because 2) state of polymeric material before hardening is the oligomer, there being a uneven portion in substrate, etc planarization being possible, in addition, because it permeates all over, film formation which corresponds to various geometry is possible,

3) oligomer is connected by random and in order to harden, as for material after hardening birefringence becomes small, it is.

[0046] Between epoxy group or alkoxy group and hydroxy group which are included in the epoxy oligomer it connects polymerization of epoxy oligomer material which is used for this invention, with UV light lighting, it is done by fact that crosslinking it does. In order to cause crosslinking reaction efficiently in fully, photoinitiator is added densely is desirable. When photosensitive substance includes crosslinking agent, between epoxy group or alkoxy group and the hydroxy group in crosslinking agent and epoxy oligomer material it connects with UV light lighting, the polymerization it is possible to do by fact that crosslinking it does.

[0047] As for silicone oligomer, originally, photocationic polymerization initiator, so-called and acid generator just exist, have property which crosslinking advances. Therefore, even with combination only of silicone oligomer and photocationic polymerization initiator, in origin of specific condition, photocrosslinking is advanced is possible densely in principle.

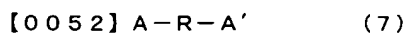
[0048] But, these inventors, when diligent investigation it does, with combination only of the silicone oligomer and photocationic polymerization initiator, as for sufficient crosslinking being acquired actually quite were rare. In addition, it acquired tendency where extent and crosslinking where the molecular weight of oligomer is high advance, but it was lacking in the reproducibility, in addition, effect was insufficient. Furthermore, when combination of substituent is rich to aromatic type, either situation that did not become with stacking and common technique the thing itself which increases molecular weight of material is difficult.

[0049] Method that was tried next, these inventors, containing photocationic polymerization initiator in the silicone oligomer, making membrane after doing, heat treatment doing this on substrate, it increases molecular weight, after that, illumination does and hardens. With types and heating condition of silicone oligomer, when sufficient crosslinking is acquired rarely, it was, but as for majority in addition to fact that the crosslinking is insufficient, those where anxiety remains in same way as earlier description from aspect of reproducibility.

[0050] Reaching up to here, these inventors, adding mar

ンオリゴマーと光カチオン重合開始剤の他に第3の成分として、特に重合開始補助剤としての働きが顕著な架橋剤を添加して、所望の光硬化性を実現できることを見出した。感光性組成物に架橋剤（シランカップリング剤）を添加することは、例えば、感光性組成物が硬化した際の接着性を高める目的で採用されることがある。これは、光硬化した組成物の中に架橋剤が含まれることにより、硬化物と硬化物に接する物質との間のシロキサンを生じさせて、両者の間に密着を実現させるものであり、本発明における重合開始補助剤としての役割とは本質的に異なる。本発明においては、光導波路用感光性組成物の主成分がシリコンオリゴマーであることに着目し、酸発生剤存在下での光照射により該シリコンオリゴマーに選択的に反応し、光重合の初期段階での分子量増大を効果的に進行させる目的で添加するものである。さらに、本発明における重合開始補助剤の添加は、該組成物全体の可塑性を高め、光照射下における重合反応の進行を起こりやすくする効果がある。|

【0051】この方法は、前述した分子量調整法やプリベーク法にくらべ、シリコンオリゴマーの構造に左右されることなく、十分な架橋が得られ、再現性も高く、シリコンオリゴマーの光架橋に広く応用できることを見出した。重合開始補助剤として特に顕著な働きを示す架橋剤としては、一般式(7)で表わされる化合物群を挙げることができる。さらに詳しくは、構造式(8)で表わされるγ-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、1,2-ビス(トリエトキシシリル)エタン、1,4-ビス(トリエトキシシリル)ベンゼン、1,6-ビス(トリエトキシシリル)エタンヘキサン、構造式(9)、(10)、(11)、(12)で表わされる2官能性エポキシ化合物等を挙げることができる。|

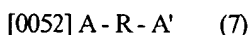


上式で、AおよびA'は、独立して、下記の3種の構造のいずれかにより選択される。

【0053】

ked crosslinking agent of function as the component of 3rd, as especially polymerization initiation auxiliary agent to other than silicone oligomer and photocationic polymerization initiator, can actualize desired photocurable has discovered densely. Adding crosslinking agent (silane coupling agent) to photosensitive composition case where for example photosensitive composition hardens is adopted has densely with object which raises adhesiveness. As for this, causing siloxane between substance which touches to the cured product and cured product due to fact that crosslinking agent is included in the composition which photocuring is done, being something which actualizes close adhesion between both, it differs from role as polymerization initiation auxiliary agent in the this invention essentially. Regarding to this invention, it is something which is added with object where you pay attention to main component of photosensitive composition for optical waveguide being the silicone oligomer, selectively reacts under acid generator existing in said silicone oligomer with the illumination, advances molecular weight increase with initial stage step of photopolymerization to effective. Furthermore, there is an effect which advance of polymerization reaction where addition of polymerization initiation auxiliary agent in this invention raises plasticity of said composition entirety, in under illumination to happen makes easy.

[0051] As for this method, sufficient crosslinking is acquired without being influenced in the structure of silicone oligomer in comparison with molecular weight adjustment method and prebake method which are mentioned earlier,, also reproducibility is high, to the photocrosslinking of silicone oligomer can apply has discovered densely widely. group of compounds which is displayed with general formula (7) as crosslinking agent which shows especially marked function as polymerization initiation auxiliary agent, can be listed. Furthermore details, - glycidoxy propyl triethoxysilane, 1,2-bis (triethoxy silyl) ethane, 1,4-bis (triethoxy silyl) benzene, 1,6-bis (triethoxy silyl) ethane hexane and the structural formula (9) which are displayed with structural formula (8), (10), (11), can list the bifunctional epoxy compound etc which is displayed with (12).

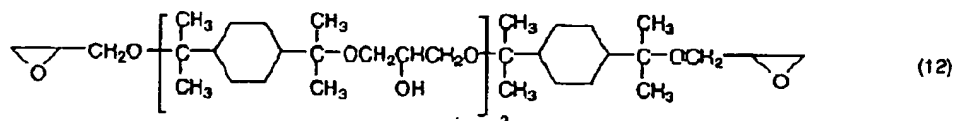
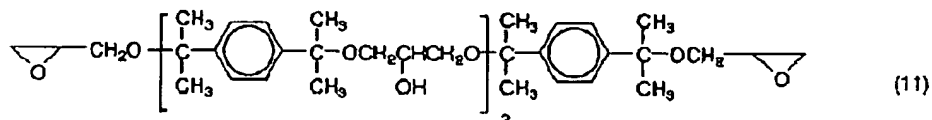
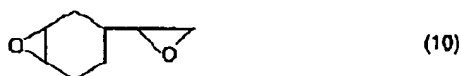
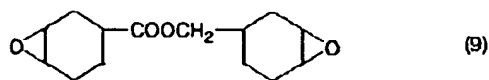
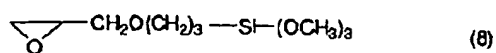
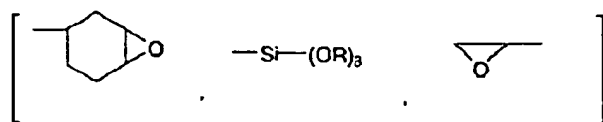


With above equation, A and A', becoming independent, a reselected by any of construction of below-mentioned 3 kinds.

[0053]

【化 4 3】

[Chemical Formula 43]



【0054】この他にも、シリコンオリゴマーに対する重合開始補助剤として効果のある架橋剤としては、光カチオン重合開始剤からのプロトン供給により開環あるいは脱水縮合するもので、前記以外の2官能性以上の脂環エポキシ、(3-グリシドキシプロピル)トリメトキシシラン、(3-グリシドキシプロピル)メチルジエトキシシラン、ジフェニルシランジオールなどのエポキシ化合物、シランカップリング剤、シラノール化合物、アルコキシ化合物などが代表的なものである。その他シランカップリング剤の例としては、アミノプロピルトリエトキシシラン、トリデカフルオロ-1, 1, 2, 2-テトラヒドロオクチルトリエトキシシラン、N-β-(アミノエチル)-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-β-(アミノエチル)-γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-ビス[β-(アミノエチル)]-γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリエトキシシ

[0054] Even in addition, as crosslinking agent which has effect as polymerization initiation auxiliary agent for the silicone oligomer, ring opening or being something which dehydration condensation is done with the proton supply from photocationic polymerization initiator, alicyclic epoxy of bifunctional or greater other than description above, (3 - glycidioxy propyl) trimethoxysilane, (3 - glycidioxy propyl) methyl diethoxy silane, diphenylsilane diol or other epoxy compound, silane coupling agent, the silanol compound and alkoxy compound etc are representative ones. In addition as example of silane coupling agent, aminopropyl triethoxysilane, trideca fluoro - 1,1,2,2 - tetrahydro octyl triethoxysilane, N - (aminoethyl) - aminopropyl trimethoxysilane, N - (aminoethyl) - aminopropyl triethoxysilane and N - bis (- (aminoethyl)) - aminopropyl methyl dimethoxy silane, the - mercapto propyl

ラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 N - β - (N -ビニルベンジルアミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン塩酸塩、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリメトキシシラン、ヘキサメチルジシラザン、 γ -アニリノプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、オクタデシルジメチル〔3-(トリメトキシシリル)プロピル〕アンモニウムクロリド、 γ -クロロプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、メチルトリクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、トリメチルクロロシラン、ビニルトリエトキシシラン、ベンジルトリメチルシラン、ビニルトリス(2-メトキシエトキシ)シラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリス(2-メトキシエトキシ)シラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 γ -ウレイドプロピルトリエトキシシラン、 γ -イソシアヌルプロピルトリエトキシシラン、 n -オクチルトリエトキシシランなどを挙げることができる。

【0055】

【0056】

【0057】本発明に用いられる光重合開始剤としては、通常光重合開始剤として用いられているものであれば特に制限はなく、スルホニウム塩、オスミウム塩、アンチモニウム塩等の光カチオン重合開始剤が代表的なものとしてあげられる。具体的には、 N -ベンジル-4-ベンゾイルピリジニウムヘキサフルオロアンチモネート、 N -(3-メチル-2-ブテニル)-2-シアノ-ピリジニウムヘキサフルオロホスフェート、 p -クロロベンゼンジアゾニウムヘキサフルオロホスフェート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、トリス(エチルアセトアセタト)アルミニウムが好ましい。

【0058】架橋剤の添加量は、通常たかだか1~2%、最大数%であり、本発明の光導波路用感光性組成物を用いて製造される光導波路は、架橋剤由来の近赤外吸収効果を実質上免れることができ、シリコーン樹脂本来の通信波長帯での低導波損失性を、そのまま保持している。

【0059】通常は、シリコーンオリゴマに光硬化性を付与する方法として光重合性を有するエポキシ基やビニルエーテル基あるいはアクリル基を、シリコーンオリゴマ自体に共有結合で組み込む方法が用いられる。しかし、この場合に使用される架橋剤の量は、本発明の50倍程度以上に換算され、強靱なシロキサン結合よりも架橋側鎖間の結合が支配的となって耐熱性等に問題が生じるばかりでなく、エポキシの場合は水酸基が、ビニルエーテルやアクリルの場合は炭化水素の分率が増えることによる導波損失増大を避けることができない。すなわち、シリコーン樹脂本来の耐熱性や

trimethoxysilane, - mercapto propyl triethoxysilane, - methacryloxy propyl trimethoxysilane, N - (N-vinyl benzylamino ethyl)- - aminopropyl trimethoxysilane hydrochloride, methyl trimethoxysilane, methyl triethoxysilane, the vinyl triacetoxysilane, -chloro propyl trimethoxysilane, hexamethyl disilazane, - anilino propyl trimethoxysilane, vinyl trimethoxysilane and octadecyl dimethyl (3-(trimethoxy silyl) propyl) ammonium chloride, -chloro propyl methyl dimethoxy silane, - mercapto propyl methyl dimethoxy silane, methyl trichlorosilane, dimethyldichlorosilane, trimethyl chlorosilane, the vinyl triethoxysilane, benzyl trimethyl silane, vinyl tris (2-methoxy ethoxy) silane, - methacryloxy propyl tris (2-methoxy ethoxy) silane, - (3,4-epoxy cyclohexyl) ethyl trimethoxysilane, - ureido propyl triethoxysilane, the - iso cyanuryl propyl triethoxysilane and n -octyl triethoxysilane etc can be listed.

【0055】

【0056】

【0057】As photoinitiator which is used for this invention, if it is something which is used usually as photoinitiator, there not to be especially restriction, it can increase sulfonium salt, osmium salt and antimony salt or other photocationic polymerization initiator making representative ones. Concretely, N -benzyl-4-benzoyl pyridinium hexafluoroantimonate, N -(3-methyl-2-butenyl)-2-cyano-pyridinium hexafluorophosphate, the p -chloro benzene diazonium hexafluorophosphate, diphenyl iodonium hexafluorophosphate and tris(ethyl acetoacetato) aluminum are desirable.

【0058】Addition quantity of crosslinking agent, near infrared absorbing effect of crosslinking agent derivation with respect to substance escapes optical waveguide which usually at highest with 1 to 2%, maximum several %, is produced making use of photosensitive composition for optical waveguide of the this invention, it is possible densely, keeps low wave conduction lossy with silicone resin original communication wavelength band, that way.

【0059】Usually, method which is installed in silicone oligomer itself with covalent bond can use epoxy group and vinyl ether group or acrylic group which possess photopolymerizability as the method which grants photocurable to silicone oligomer. But, in this case quantity of crosslinking agent which is used is converted by 50 times extent or greater of this invention, connection between crosslinking side chain becoming the dominant in comparison with tough siloxane bond, when problem not only occurring, when it is a epoxy, hydroxy group, it is a vinyl ether and a acrylic in heat

通信波長帯での低導波損失性を損なうことなく、光によって直接コアリッジパターンを形成することは、本発明の光導波路用感光性組成物を用いて初めて可能となる。

【0060】本発明に従って、有機オリゴマー材料を用いて光導波路を作製する方法を図1(a)から(d)を用いて説明する。図1(a)から(d)は本発明により光導波路を形成する工程を示す概略断面図である。

【0061】本発明においては、有機オリゴマーを基板あるいはクラッド上に塗布し、位置合わせしてマスクを通してあるいは直接UV光照射し、照射していない部分を溶媒で溶解除去することにより導波路リッジパターンを形成する。

【0062】具体的には、図1(a)に示すように、基板1上に下部クラッド部分形成用樹脂の層2を形成し、その上にコア部分形成用の感光性物質の層3を形成する。次いで、図1(b)に示すように、コア部分形状のパターンを有するマスク4を感光性物質の層3の上に被せ、マスク4を通してUV光5を照射する。これにより、感光性物質の層3はコア部分6のみ硬化する。その後、感光性物質の層3のうち、UV光の未照射部分を溶媒で溶解除去すると、図1(c)に示すようなコア部分6のリッジパターンが形成される。このコア部分6が埋め込まれるように、クラッド部分形成用樹脂の層2と同一の感光性樹脂を塗布して、図1(d)に示すようなクラッド部分7を形成する。こうして作製された光導波路は、耐溶剤性に優れ、また用いた材料の複屈折が小さいために偏波依存性が小さく、かつ低導波損失で、耐熱性、耐湿性に優れている。

【0063】

【実施例】本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明はこれら実施例により限定されるものではなく、本発明の思想およびその範囲内において種々の変形例や他の実施形態例が可能であることは当業者ならば容易に理解できよう。

【0064】実施例1

resistance etc, avoids wave conduction loss increase by fact that content of the hydrocarbon increases, it is not possible densely. Namely, without impairing silicone resin original heat resistance and low wave conduction loss with communication wavelength band, directly to form core ridge pattern with light, for first time it becomes possible making use of photosensitive composition for optical waveguide of the this invention.

[0060] Following to this invention, you explain method which produces optical waveguide making use of organic oligomer material making use of (d) from Figure 1 (a). (d) is conceptual cross section diagram which shows step which forms optical waveguide with the this invention from Figure 1 (a).

[0061] Regarding to this invention, coating fabric it does organic oligomer on the substrate or cladding, positioning does and or UV light it irradiates directly through mask, it forms waveguide ridge pattern portion which is not irradiated by dissolution and removal doing with solvent.

[0062] Concretely, as shown in Figure 1 (a), layer 2 of bottom clad portion forming resin is formed on substrate 1, layer 3 of photosensitive substance of core portion forming is formed on that. Next, as shown in Figure 1 (b), mask 4 which possesses pattern of the core portion shape is put on layer 3 of photosensitive substance, UV light 5 is irradiated through mask 4. Because of this, only core portion 6 hardens layer 3 of photosensitive substance. When after that, among layer 3 of photosensitive substance, the unirradiated part of UV light dissolution and removal is done with solvent, ridge pattern of the kind of core portion 6 which is shown in Figure 1 (c) is formed. In order for this core portion 6 to be imbedded, coating fabric doing the same photosensitive resin as layer 2 of clad portion forming resin, it forms kind of clad portion 7 which it shows in Figure 1 (d). In this way, optical waveguide which is produced is superior in solvent resistance, the polarization dependency is small because birefringence of material which in addition is used is small, at same time in low wave conduction loss, is superior in the heat resistance and moisture resistance.

[0063]

[Working Example(s)] This invention furthermore is explained concretely with Working Example, but the this invention is not something which is limited by these Working Example, if fact that various modified example and other embodiment are possible in idea of the this invention and inside its range is person skilled in the art, you can understand easily.

[0064] Working Example 1

フェニルトリクロロシラン (211.5 g) とメチルトリクロロシラン (36.3 g) を脱水処理したテトラヒドロフラン 1 リットルに溶解し、ここに 3 当量の水 (67.5 g) を液温が上昇しないようにゆっくりと滴下した。続いて、反応液を攪拌しながら、ここに 315 g の炭酸水素ナトリウムを加えた。炭酸ガスの発生が終了した後、更に 1 時間攪拌を続けた。次いで反応液を濾過し、ロータリーエバポレータで濾液のテトラヒドロフランを留去したところ、無色透明で粘稠な液体を得た。更に、この液体を真空乾燥することによりオリゴマー A を得た。得られたオリゴマー A の分子量を GPC で測定したところ、 $M_w = 3300$ 、 $M_n = 1500$ であった。

【0065】次いで、50 g のオリゴマー A、25 g の UV 樹脂、光重合開始剤として 2 重量% の N-ベンジル-4-ベンゾイルピリジニウムヘキサフルオロアンチモネートおよび溶媒として 25 g のメチルイソブチルケトンからなる感光性物質 A を調製した。

【0066】感光性物質 A をコア、紫外線硬化型樹脂 (UV 樹脂) をクラッドとして用いる光導波路を図 1 (a) ~ (d) に示すようにして作製した。まず、シリコン基板上に UV 樹脂をスピンコート法により塗布して層を形成した。この際、膜厚が $15 \mu\text{m}$ となるようにスピンコータの回転数を調整した。形成した層に 7000 mJ/cm^2 の UV 光を照射し、その後 90°C で 30 分間加熱して下部クラッド層 2 を形成した。次いで、この上に感光性物質 A をスピンコート法により塗布し、コア部分形成層を形成した。ただし、スピンコータの回転数は、膜厚が $8 \mu\text{m}$ となるように調整した。この際、下部クラッド層とコア部分形成層との間でインターミキシングは全く見られなかった。形成されたコア部分形成層を 120°C で 10 分間加熱し、溶媒を除去した。コア幅が $8 \mu\text{m}$ となるようなコア部分パターンを有するマスク 4 をコア部分形成層の上におき、マスクを通して 7000 mJ/cm^2 の UV 光を照射した。その後、 120°C で 2 分間加熱することによりコア部分 6 をパターンニングした。次いで、メチルイソブチルケトンとイソプロピルアルコールを 1 : 1 で混合した混合溶媒を用いて現像し、UV 光未照射部分を除去した。これを、 120°C で 30 分間加熱し、コアリッジを形成した。この上に、下部クラッドを形成したのと同じ UV 樹脂を塗布し、下部クラッドを形成した場合と同様に光硬化して、コア部分 6 がクラッド部分 7 内に埋め込まれた構造の、図 1 に示すような埋め込み型チャネル光導波路を作製した。ただし、上部クラッドの厚さはコアの上面から $8 \mu\text{m}$ となるようにした。

Were melted in tetrahydrofuran 1 liter which phenyl trichlorosilane (211.5g) and methyl trichlorosilane (36.3g) dehydration is done, water (67.5g) of 3 equivalent in order for liquid temperature not to rise, was dripped slowly here. Consequently, while agitating reaction mixture, it added sodium bicarbonate of the 315 g here. After occurrence of carbon dioxide gas ends, furthermore 1 hour churning was continued. Next reaction mixture was filtered, when tetrahydrofuran of filtrate is removed with rotary evaporator, viscous liquid was acquired with colorless and transparent. Furthermore, oligomer A was acquired by vacuum drying doing this liquid. when molecular weight of oligomer A which is acquired was measured with GPC, it was a $M_w = 3300$ and a $M_n = 1500$.

[0065] Next, oligomer A of 50g, UV resin of 25g, as photoinitiator the photosensitive substance A which consists of methyl isobutyl ketone of 25g as N-benzyl-4-benzoyl pyridinium hexafluoroantimonate and solvent of 2 wt% was manufactured.

[0066] Photosensitive substance A core and ultraviolet curing type resin (UV resin) as cladding as shown optical waveguide which it uses in Figure 1 (a) to (d) it produced. First, coating fabric doing UV resin on silicon substrate with spin coating method, it formed layer. In this case, in order for film thickness to become $15 \mu\text{m}$, rotation rate of the spin coater was adjusted. It irradiated UV light of 7000 mJ/cm^2 to layer which it formed, the after that 30-minute heated with 90°C and formed bottom cladding layer 2. Next, photosensitive substance A coating fabric was done on this with spin coating method, the core portion forming layer was formed. However, in order for film thickness to become $8 \mu\text{m}$, you adjusted the rotation rate of spin coater. In this case, intermixing was not completely seen between bottom cladding layer and the core portion forming layer. core portion forming layer which was formed 10 min was heated with 120°C , the solvent was removed. mask 4 which possesses kind of core portion pattern where core width becomes the $8 \mu\text{m}$, through mask UV light of 7000 mJ/cm^2 was irradiated every on core portion forming layer. core portion 6 patterning was done after that, by 2 min heating with 120°C . Next, you developed making use of mixed solvent which mixes methyl isobutyl ketone and the isopropyl alcohol with 1:1, removed UV light unirradiated part. This, 30-minute it heated with 120°C , formed core ridge. That on this, bottom cladding was formed, coating fabric it did same UV resin, photocuring doing in same way as case where bottom cladding was formed, it produced kind of implanted type channel optical waveguide which it shows, in Figure 1 of the structure where core portion 6 was imbedded inside clad portion 7. However, it tried thickness of upper part cladding to become $8 \mu\text{m}$ from the upper surface of core.

【0067】得られた光導波路をダイシングソーによって5 cmの長さに切り出し、導波損失を測定したところ、波長1.3 μm で1.0 dB/cm、波長0.633 μm で1.2 dB/cm以下であった。また、この光導波路の導波損失は75°C/90%RHの条件下で1箇月以上変動しなかった。

【0068】実施例2

実施例1において製造したオリゴマーAが50 g、架橋剤である(3-グリシドキシプロピル)トリメトキシシランが1 g、光重合開始剤としてN-ベンジル-4-ベンゾイルピリジニウムヘキサフルオロアンチモネートが2重量%および溶媒としてメチルイソブチルケトンが25 gからなる感光性物質Bを調製した。

【0069】実施例1においてコア部分形成用の感光性物質として感光性物質Aの代わりに上記感光性物質Bを用いた以外は実施例1と同様にして、図1(d)に示すようなコア/クラッド構造からなる埋め込み型チャネル光導波路を作製した。ただし、上部クラッドの厚さはコアの上面から8 μm となるようにした。また、下部クラッド層とコア部分形成層との間でインターミキシングは全く見られなかった。

【0070】実施例1と同様に、得られた光導波路をダイシングソーによって5 cmの長さに切り出し、導波損失を測定したところ、波長1.3 μm で0.5 dB/cm、波長1.55 μm で0.8 dB/cm以下であった。また、この光導波路の損失は75°C/90%RHの条件下で1箇月以上変動しなかった。

【0071】実施例3

実施例1におけるオリゴマーAの製造において、フェニルトリクロロシランの代わりに重水素化フェニルトリクロロシランを用いた以外は実施例1と同様にしてオリゴマーBを製造し、さらに実施例2においてオリゴマーAの代わりにオリゴマーBを用いた以外は実施例2と同様にして感光性物質Cを作製した。次いで実施例2と同一の工程によりコア径8 μm ×8 μm の埋め込み型チャネル光導波路を作製した。

【0072】得られた光導波路を実施例2と同様にダイシングソーによって5 cmの長さに切り出し、導波損失を測定した。その結果は、波長1.3 μm で0.1 dB/cm、波長1.55 μm で0.5 dB/cm以下であった。また、この光導波路の損失は75°C/90%RHの条件下で1箇月以上変動しなかった。

[0067] Optical waveguide which it acquires with dicing saw was cut in length of the 5 cm, when wave conduction loss was measured, with wavelength 1.3 μm it was a 1.2 dB/cm or less with 1.0 dB/cm and wavelength 0.633 μm . In addition, wave conduction loss of this optical waveguide 1 above month did not fluctuate under condition of 75 °C/90 %RH.

[0068] Working Example 2

(3-glycidoxy propyl) trimethoxysilane where oligomer A which is produced in Working Example 1 is the 50g and crosslinking agent N-benzyl-4-benzoyl pyridinium hexafluoroantimonate photosensitive substance B where methyl isobutyl ketone consists of 25g as 2 wt% and solvent was manufactured as the 1g and photoinitiator.

[0069] In Working Example 1 other than using above-mentioned photosensitive substance B in place of the photosensitive substance A as photosensitive substance of core portion forming, implanted type channel optical waveguide which consists of the kind of core/cladding construction which is shown in Figure 1 (d) with as similar to the Working Example 1, was produced. However, it tried thickness of upper part cladding to become 8 μm from the top surface of core. In addition, intermixing was not completely seen between bottom cladding layer and the core portion forming layer.

[0070] In same way as Working Example 1, optical waveguide which is acquired with dicing saw was cut in length of 5 cm, when wave conduction loss was measured, with wavelength 1.3 μm it was a 0.8 dB/cm or less with 0.5 dB/cm and wavelength 1.55 μm . In addition, loss of this optical waveguide 1 above month did not fluctuate under condition of 75 °C/90 %RH.

[0071] Working Example 3

Other than using deuterated phenyl trichlorosilane in place of phenyl trichlorosilane at time of producing oligomer A in Working Example 1, oligomer B was produced with as similar to Working Example 1, other than using oligomer B in place of oligomer A furthermore in Working Example 2, photosensitive substance C was produced with as similar to the Working Example 2. Next implanted type channel optical waveguide of core diameter 8 μm ×8 μm was produced with same step as the Working Example 2.

[0072] Optical waveguide which it acquires with dicing saw was cut in same way as the Working Example 2 in length of 5 cm, wave conduction loss was measured. Result, with wavelength 1.3 μm was 0.5 dB/cm or less with 0.1 dB/cm and wavelength 1.55 μm . In addition, loss of this optical waveguide 1 above month did

【0073】<実施例4-11>実施例3と全く同様の要領で、コアのシリコンオリゴマーの側鎖の組成比、架橋剤、開始剤の異なる8種類の光導波路を作製した。それぞれの光導波路の導波損失を測定し、実施例1～3の結果と比較して表1に示した。

【0074】

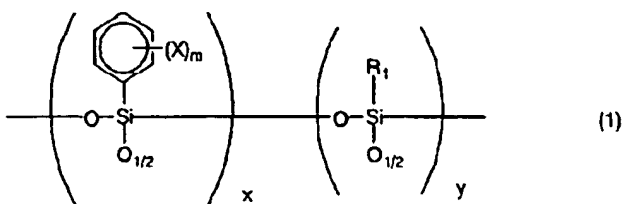
not fluctuate under condition of 75 °C /90 %RH.

[0073] <Working Example 4- 11> With main point which is completely similar to Working Example 3, the composition ratio of side chain of silicone oligomer of core, optical waveguide of 8 types where crosslinking agent and initiator differ was produced. It measured wave conduction loss of respective optical waveguide, it showed in the Table 1 by comparison with result of Working Example 1 to 3.

[0074]

【表 1】

[Table 1]



各光導波路の損失比較

実施例	コポリに使った シリコンオリゴマー (1) の構造	架橋剤	開始剤	導波損失 (dB/cm)
1	X=H, R ₁ =CH ₃ x=0.5, y=0.5	なし	N-ベンジル-4- ベンゾイルピリジニウム ヘキサフルオロアンチネート(13)	1.0(at 1.31 μm) 0.8(at 1.55 μm)
2	X=H, R ₁ =CH ₃ x=0.95, y=0.05	(8)	(13)	0.5(at 1.31 μm) 0.8(at 1.55 μm)
3	X=D, R ₁ =CH ₃ x=0.95, y=0.05	(8)	(13)	0.1(at 1.31 μm) 0.6(at 1.55 μm)
4	X=D, R ₁ =CH ₃ x=0.5, y=0.5	(8)	(13)	0.2(at 1.31 μm) 1.0(at 1.55 μm)
5	X=D, R ₁ =CH ₃ x=0.3, y=0.7	(8)	(13)	0.3(at 1.31 μm) 1.2(at 1.55 μm)
6	X=D, R ₁ =CH ₃ x=0.95, y=0.05	(9)	N-(3-メチル-2-ブテニル)- 2-シアノピリジニウム ヘキサフルオロアンチネート(14)	0.1(at 1.31 μm) 0.5(at 1.55 μm)
7	X=D, R ₁ =CH ₃ x=0.5, y=0.5	(9)	(14)	0.2(at 1.31 μm) 1.0(at 1.55 μm)
8	X=D, R ₁ =CH ₃ x=0.3, y=0.7	(9)	(14)	0.3(at 1.31 μm) 1.2(at 1.55 μm)
9	X=H, R ₁ =CH ₃ x=0.95, y=0.05	(10)	p-クロロベンゼン ジチオニウム ヘキサフルオロアンチネート	0.3(at 1.31 μm) 1.0(at 1.55 μm)
10	X=Cl, R ₁ =C ₂ H ₅ x=0.95, y=0.05	(11)	ジフェニルヨドニウム ヘキサフルオロアンチネート	0.3(at 1.31 μm) 0.8(at 1.55 μm)
11	X=OCH ₃ , R ₁ =C ₂ H ₅ x=0.95, y=0.05	(12)	トリス(エチルアセトアセト) アミンニウム	0.5(at 1.31 μm) 1.5(at 1.55 μm)

【0075】参考例1

下記構造式(15)(但し、z=0~2)を有する液状のエポキシオリゴマー100重量%と光重合開始剤として2重量%のスルホニウム塩とから感光性物質Dを調製した。

[0075] Reference Example 1

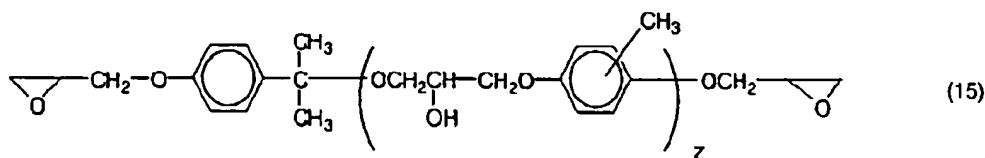
Photosensitive substance D was manufactured from sulfonium salt of 2 wt% as epoxy oligomer 100 wt% and photoinitiator of liquid state which possesses below-mentioned structural formula (15)(However, z=0 to 2).

[0076]

[0076]

[化44]

[Chemical Formula 44]



【0077】厚さ100 μ mのエポキシ樹脂を基板上に形成した。ただし、このエポキシ樹脂の屈折率は波長1.55 μ mで1.52であった。次にスピコート法により感光性物質Dをエポキシ樹脂層上に塗布して感光性物質の層を形成した。その後、コア部分形状の導波路パターンを有するマスク越しにUV光を照射した。ただし、UV光の照射量は2000mJ/cm²であった。次いで、イソプロパノール溶液で現像したところ感光性物質の層のうちUV光未照射部が溶解し、液状エポキシオリゴマーが硬化したUV光照射部のみが残ってコア部分形状のリッジパターンが形成された。硬化後のコア部分の屈折率は波長1.55 μ mで1.525であった。その後、このリッジパターンに光硬化時の屈折率が波長1.55 μ mで1.52になるように調整されたエポキシ樹脂を塗布して硬化し、コアがクラッドに埋め込まれた図1に示すような光導波路を作製した。すなわち、屈折率1.52のエポキシ樹脂からなるクラッドと、屈折率1.525のUV硬化エポキシ樹脂からなるコアを有するシングルモードチャンネル導波路を（コア径8 μ m \times 8 μ m、 $\Delta n=0.3\%$ ）作製することができた。

【0077】 Epoxy resin of thickness 100 μ m was formed on substrate. However, index of refraction of this epoxy resin was 1.52 with wavelength 1.55 μ m. Next coating fabric doing photosensitive substance D on epoxy resin layer with spin coating method, it formed layer of photosensitive substance. after that, UV light was irradiated to mask crossingover which possesses waveguide pattern of core portion shape. However, irradiation dose of UV light was 2000 mJ/cm². Next, when you developed with isopropanol solution inside UV light unirradiated part of layer of the photosensitive substance melted, only UV light irradiated part which liquid epoxy oligomer hardens remaining, the ridge pattern of core portion shape was formed. index of refraction of core portion after hardening was 1.525 with wavelength 1.55 μ m. after that, index of refraction at time of photocuring being the wavelength 1.55 μ m in this ridge pattern, in order to become 1.52, coating fabric doing epoxy resin which was adjusted, it hardened, it produced kind of optical waveguide which is shown in Figure 1 where core was imbedded to the cladding. single mode channel waveguide which possesses cladding which consists of epoxy resin of the namely, index of refraction 1.52 and core which consists of UV hardening epoxy resin of index of refraction 1.525 (core diameter 8 μ m \times 8 μ m and $n=0.3\%$) is produced was possible densely.

【0078】得られた光導波路をダイシングソーによって5cmの長さに切り出し、導波損失を測定したところ、波長1.3 μ mで1.5dB以下、波長1.55 μ mで3.0dB以下であった。また、導波損失の偏波依存性は波長1.3 μ mでも波長1.55 μ mでも0.1dB以下であった。更に、この得られた光導波路の損失は75 $^{\circ}$ C/90%RHの条件下で1箇月以上変動しなかった。

【0078】 Optical waveguide which it acquires with dicing saw was cut in length of the 5 cm, when wave conduction loss was measured, with wavelength 1.3 μ m it was a 3.0 dB or less with 1.5 dB or less and wavelength 1.55 μ m. In addition, polarization dependency of wave conduction loss with wavelength 1.3 μ m and was 0.1 dB or less with wavelength 1.55 μ m. Furthermore, this loss of optical waveguide which is acquired 1 above month did not fluctuate under condition of 75 $^{\circ}$ C/90%RH.

【0079】実施例13

[0079] Working Example 13

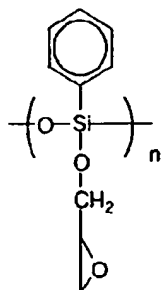
参考例1において、感光性物質Dの代わりに、下記構造式(16)で表される液状シリコンエポキシオリゴマー（望ましくは、分子量1000～10000）100重量%と光重合開始剤として2重量%のN-ベンジル-4-ベンゾイルピリジニウムヘキサフルオロアンチモネートとから調整した感光性物質Eを用いた

In Reference Example 1, other than using photosensitive substance E which was adjusted in place of photosensitive substance D, from N-benzyl-4-benzoyl pyridinium hexafluoroantimonate of 2 wt% as liquid state silicone epoxy oligomer (It is desirable, molecular weight 1000 to 10000) 100 wt% and

以外は同様にして、シングルモード用のチャンネル導波路（コア径 $8\text{ }\mu\text{m} \times 8\text{ }\mu\text{m}$ 、 $\Delta n = 0.3\%$ ）を作製した。

【0080】

【化45】



(16)

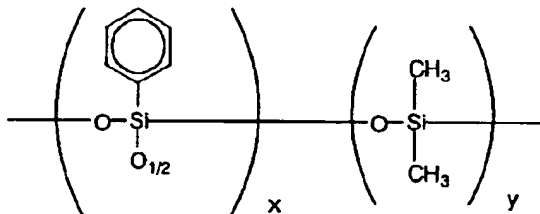
【0081】得られた光導波路をダイシングソーによって 5 cm の長さに切り出し、導波損失を測定したところ、 $1.3\text{ }\mu\text{m}$ で 1.0 dB 以下、波長 $1.55\text{ }\mu\text{m}$ で 1.5 dB 以下であった。また、導波損失の偏波依存性は波長 $1.3\text{ }\mu\text{m}$ でも波長 $1.55\text{ }\mu\text{m}$ でも 0.1 dB 以下であった。更に、この光導波路の損失は $75^\circ\text{C}/90\%\text{RH}$ の条件下で1箇月以上変動しなかった。

【0082】実施例14

参考例1において、感光性物質Dの代わりに、下記構造式(17)で表される液状シリコンオリゴマー100重量%と光重合開始剤として2重量%のN-ベンジル-4-ベンゾイルピリジニウムヘキサフルオロアンチモネートとから調整した感光性物質Fを用いた以外は同様にして、シングルモード用のチャンネル導波路（コア径 $8\text{ }\mu\text{m} \times 8\text{ }\mu\text{m}$ 、 $\Delta n = 0.3\%$ ）を作製した。

【0083】

【化46】



(17)

【0084】得られた光導波路をダイシングソーによって 5 cm の長さに切り出し、導波損失を測定したところ、 $1.3\text{ }\mu\text{m}$ で 1.5 dB 以下、波長 $1.55\text{ }\mu\text{m}$

photoinitiator which are displayed with below-mentioned structural formula (16) the channel waveguide (core diameter $8\text{ }\mu\text{m} \times 8\text{ }\mu\text{m}$ and $n=0.3\%$) for single mode was produced with as similar.

[0080]

[Chemical Formula 45]

[0081] Optical waveguide which it acquires with dicing saw was cut in length of the 5 cm , when wave conduction loss was measured, with $1.3\text{ }\mu\text{m}$ it was a 1.5 dB or less with 1.0 dB or less and wavelength $1.55\text{ }\mu\text{m}$. In addition, polarization dependency of wave conduction loss with wavelength $1.3\text{ }\mu\text{m}$ and was 0.1 dB or less with wavelength $1.55\text{ }\mu\text{m}$. Furthermore, loss of this optical waveguide 1 above month did not fluctuate under condition of $75^\circ\text{C}/90\%\text{RH}$.

[0082] Working Example 14

In Reference Example 1, other than using photosensitive substance F which was adjusted in place of photosensitive substance D, from N-benzyl-4-benzoyl pyridinium hexafluoroantimonate of 2 wt% as liquid state silicone oligomer 100 wt% and the photoinitiator which are displayed with below-mentioned structural formula (17) channel waveguide (core diameter $8\text{ }\mu\text{m} \times 8\text{ }\mu\text{m}$ and $n=0.3\%$) for single mode was produced with as similar.

[0083]

[Chemical Formula 46]

[0084] Optical waveguide which it acquires with dicing saw was cut in length of the 5 cm , when wave conduction loss was measured, with $1.3\text{ }\mu\text{m}$ it was a 3.

mで3.0 dB以下であった。また、導波損失の偏波依存性は波長1.3 μ mでも波長1.55 μ mでも0.1 dB以下であった。更に、この光導波路の導波損失は75°C/90%RHの条件下で1箇月以上変動しなかった。

【0085】次に、実施例1において、感光性物質Aの代わりに上述の感光性物質Fを用いた以外は同様にして、マルチモード用光導波路（深さ40 μ m、幅40 μ m、 $\Delta n=1\%$ ）を作製した。この光導波路をダイシングソーによって5 cmの長さに切り出し、導波損失を測定したところ、波長0.85 μ mで1.0 dB以下、1.3 μ mで0.5 dB以下、波長1.55 μ mで1.0 dB以下であった。また、導波損失の偏波依存性は0.1 dB以下であった。更に、この光導波路の導波損失は75°C/90%RHの条件下で1箇月以上変動しなかった。

【0086】実施例15-23

実施例14と全く同様の要領で、コアのシリコンオリゴマーの側鎖の組成比、架橋剤、開始剤の異なる9種類の光導波路を作製した。それぞれの光導波路の導波損失を測定し、表2に示した。

【0087】

0 dB or less with 1.5 dB or less and wavelength 1.55 μ m. In addition, polarization dependency of wave conduction loss with wavelength 1.3 μ m and was 0.1 dB or less with wavelength 1.55 μ m. Furthermore, wave conduction loss of this optical waveguide 1 above month did not fluctuate under condition of 75 °C/90 %RH.

[0085] Next, other than using above-mentioned photosensitive substance F in place of photosensitive substance A in Working Example 1, optical waveguide (depth 40 μ m, width 40 μ m and $n=1\%$) for multiple modes was produced with as similar. This optical waveguide with dicing saw was cut in length of 5 cm, when wave conduction loss was measured, with wavelength 0.85 μ m with 1.0 dB or less and 1.3 μ m with a 1.0 dB or less with 0.5 dB or less and wavelength 1.55 μ m. In addition, polarization dependency of wave conduction loss was 0.1 dB or less. Furthermore, wave conduction loss of this optical waveguide 1 above month did not fluctuate under condition of 75 °C/90 %RH.

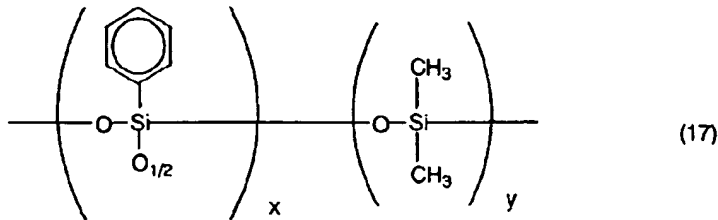
[0086] Working Example 15 - 23

With main point which is completely similar to Working Example 14, the composition ratio of side chain of silicone oligomer of core, optical waveguide of 9 types where crosslinking agent and initiator differ was produced. It measured wave conduction loss of respective optical waveguide, showed in the Table 2.

[0087]

【表 2】

[Table 2]



各光導波路の損失比較

実施例	コアに使った シリコンオリゴマー (17) の構造	架橋剤	開始剤	導波損失 (dB/cm)
1 5	$x=0.95, y=0.05$	(8)	N-ベンジル-4- ベンゾイルピリジニウム ヘキサフルオロアンチモネート (13)	0.2 (at 1.31 μm) 0.6 (at 1.55 μm)
1 6	$x=0.5, y=0.5$	(8)	(13)	0.3 (at 1.31 μm) 1.2 (at 1.55 μm)
1 7	$x=0.3, y=0.7$	(8)	(13)	0.4 (at 1.31 μm) 1.5 (at 1.55 μm)
1 8	$x=0.95, y=0.05$	(9)	N-(3-メチル-2-ブテニル)- 2-シアノ-ピリジニウム ヘキサフルオロアンチモネート (14)	0.2 (at 1.31 μm) 0.6 (at 1.55 μm)
1 9	$x=0.5, y=0.5$	(9)	(14)	0.3 (at 1.31 μm) 1.2 (at 1.55 μm)
2 0	$x=0.3, y=0.7$	(9)	(14)	0.4 (at 1.31 μm) 1.5 (at 1.55 μm)
2 1	$x=0.5, y=0.5$	(10)	p-クロロベンゼン ジアゾニウム ヘキサフルオロアンチモネート	0.3 (at 1.31 μm) 1.2 (at 1.55 μm)
2 2	$x=0.5, y=0.5$	(11)	ジフェニルヨドニウム ヘキサフルオロアンチモネート	0.3 (at 1.31 μm) 1.2 (at 1.55 μm)
2 3	$x=0.5, y=0.5$	(12)	トリス(エチルアセトアセト) アルミニウム	0.5 (at 1.31 μm) 1.2 (at 1.55 μm)

【0088】実施例 2 4

参考例 1 において、感光性物質 D の代わりに、下記構造式 (18) で表される液状シリコンビニルエーテルオリゴマー 100 重量%と光重合開始剤として 2 重量%の 2, 6-ジ(4'-アジドベンザル)-4-メチルシクロヘキサノンとから調整した感光性物質 G を用いた以外は同様にして、シングルモード用のチャン

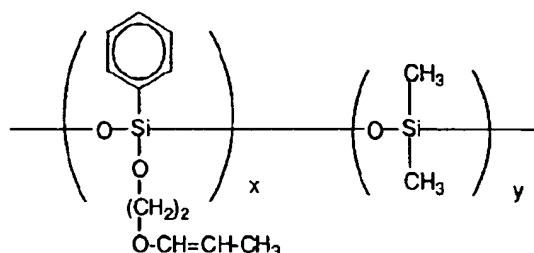
[0088] Working Example 2 4

In Reference Example 1, other than using photosensitive substance G which was adjusted in place of photosensitive substance D, from 2,6-di(4'-azido benzal)-4-methyl cyclohexanone of 2 wt% as liquid state silicone vinyl ether oligomer 100 weight % and photoinitiator which are displayed with below-mentioned

ネル導波路 (コア径 $8\ \mu\text{m} \times 8\ \mu\text{m}$ 、 $\Delta n = 0.3\%$) を作製した。

[0089]

[化47]



(18)

【0090】得られた光導波路をダイシングソーによって5cmの長さに切り出し、導波損失を測定したところ、 $1.3\ \mu\text{m}$ で1.5dB以下、波長 $1.55\ \mu\text{m}$ で3.0dB以下であった。また、導波損失の偏波依存性は0.1dB以下であった。更に、この光導波路の導波損失は 75°C 、90%RHの条件下で1箇月以上変動しなかった。

[0090] Optical waveguide which it acquires with dicing saw was cut in length of the 5 cm, when wave conduction loss was measured, with $1.3\ \mu\text{m}$ it was a 3.0 dB or less with 1.5 dB or less and wavelength $1.55\ \mu\text{m}$. In addition, polarization dependency of wave conduction loss was 0.1 dB or less. Furthermore, wave conduction loss of this optical waveguide 1 above month did not fluctuate under condition of 75°C and 90%RH.

【0091】参考例2

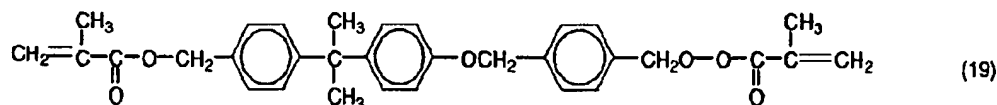
参考例1において、感光性物質Dの代わりに下記構造式(19)を有する液状のアクリルオリゴマー100重量%と光重合開始剤として2重量%のジフェニルトリケトンベンゾインとからを調整した感光性物質Hを用いた以外は参考例1と同様にしてシングルモード用光導波路 (コア径 $8\ \mu\text{m} \times 8\ \mu\text{m}$ 、 $\Delta n = 0.3\%$) を作製した。

[0091] Reference Example 2

Other than using photosensitive substance H which adjusted from biphenyl triketone benzoin of 2 wt% in Reference Example 1, as acrylic oligomer 100 wt% and photoinitiator of liquid state which possesses the below-mentioned structural formula (19) in place of photosensitive substance D optical waveguide (core diameter $8\ \mu\text{m} \times 8\ \mu\text{m}$ and $n=0.3\%$) for the single mode was produced with as similar to Reference Example 1.

[0092]

[化48]



(19)

【0093】得られた光導波路をダイシングソーによって5cmの長さに切り出し、導波損失を測定したところ、波長 $1.3\ \mu\text{m}$ で0.5dB以下、波長 $1.55\ \mu\text{m}$ で5.0dB以下であった。また、導波損失の偏波依存性は波長 $1.3\ \mu\text{m}$ でも波長 $1.55\ \mu\text{m}$ でも0.1dB以下であった。更に、この光導波路の導波損失は $75^\circ\text{C}/90\%RH$ の条件下で1箇月以上変動しなかった。

[0093]

【0094】実施例26

フェニルトリエトキシシラン240g、メチルトリエトキシシラン20g、水10g、イソプロピルアルコール100g、塩酸0.1gを混合し、4時間加熱還流したのち、ロータリーエバポレーターを用いて減圧下で溶媒類を除くことにより、無色透明のオリゴマーC112gを得た。このうち50gと、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン1g、水7g、イソプロピルアルコール20g、イオン交換樹脂（アルドリッチ社製アンバーライトIRA900）2gを反応容器に入れ、80℃で12時間加熱攪拌したのち、濾過によりイオン交換樹脂を除去し、さらにロータリーエバポレーターを用いて減圧下でイソプロピルアルコールを除くことにより無色透明の油状物D44gを得た。

【0095】次に、フェニルトリエトキシシラン253g、メチルトリエトキシシラン6gとした以外は上記と同じ手順で、無色透明のオリゴマーE110gが得られ、これをもとに、無色透明の油状物F40gが得られた。

【0096】これらの油状物DとFを用いて、従来のフォトリソグラフィ技術により以下の手順で光導波路を製造した。まず、油状物Dに光カチオン開始剤を混合して光導波路用感光性組成物Gとし、これをスピンコート法によりシリコンウエハー上に塗布した。この際、フィルム厚が約15μmとなるようにスピナーの回転数を調整した。形成した膜にUV光を10分照射して光硬化させ、150℃で十分に硬化させて下部クラッド層とした。次いで、油状物Fに光カチオン開始剤を混合して光導波路用感光性組成物Hとし、上記の下部クラッド層上に塗布し、8μm幅の直線状マスクを通してUV光を10分照射したのち、未硬化部分を溶媒で洗い流し、さらに150℃で十分に硬化させて、幅8μm、高さ8μmの矩形のコアを形成した。この上に下部クラッド形成と同様の手順で上部クラッドを形成し、埋め込み型の光導波路とした。1.55μm帯で伝搬損失を測定したところ0.5dB/cm以下であることが確認できた。

【0097】実施例27-30

オリゴマーEのかわりに表3に示すオリゴマーを用い、各々イオン交換樹脂で実施例26と同様な処理をし、光重合開始剤を添加した感光性物質を調製した。さらに、実施例1においてコア部分形成用の感光性物質として感光性物質Aの代りに上記の処理を施した感光性物質を用いた以外は実施例1と同様にして、図1(d)に示すようなコア/クラッド構造からなる埋め込み型チャンネル光導波路を作製した。ただし、上部クラッドの厚さは、8μmとなるようにした。下部クラッド

[0094] Working Example 26

Phenyl triethoxysilane 240g, methyl triethoxysilane 20g and water 10g, isopropyl alcohol 100g and hydrochloric acid 0.1 g were mixed, oligomer C112g of colorless and transparent was acquired by excluding solvent under vacuum 4 hours refluxing with heating after doing, making use of rotary evaporator. 50g and 3-glycidioxy propyl triethoxysilane 1g and water 7g among these, isopropyl alcohol 20g and the ion exchange resin (Aldrich supplied Amberlite IRA900) 2g were inserted in reactor, ion exchange resin was removed 12 hours heat and stir after doing, with filtration with 80 °C, oil D44g of colorless and transparent was acquired by excluding isopropyl alcohol under vacuum furthermore making use of rotary evaporator.

[0095] Next, other than making phenyl triethoxysilane 253g and methyl triethoxysilane 6g, with same protocols description above, oligomer E110 g of colorless and transparent was acquired, on the basis of this, oil F40g of colorless and transparent was acquired.

[0096] Optical waveguide was produced with protocol below making use of these oil D and F, with conventional photolithography technology. First, mixing photocation initiator to oil D, it made photosensitive composition G for optical waveguide, this coating fabric it did on silicon wafer with spin coating method. In this case, in order for film thickness to become approximately 15 μm, the rotation rate of spin coater was adjusted. 10 min irradiating UV light to film which it formed, the photocuring doing, with 150 °C hardening in fully, it made bottom cladding layer. Next, mixing photocation initiator to oil F, it made photosensitive composition H for optical waveguide, the coating fabric did on above-mentioned bottom cladding layer, 10 min after irradiating UV light, it washed away uncured part with solvent through the linear mask of 8 μm width, furthermore with 150 °C hardened in the fully, formed core of rectangular of width 8 μm and height 8 μm. It formed upper part cladding with protocol which is similar to bottom cladding formation on this, made optical waveguide of implanted type. When propagation loss was measured with 1.55 μm band it is a 0.5 dB/cm or less, you could verify densely.

[0097] Working Example 27-30

Treatment which is similar to Working Example 26 with each ion exchange resin making use of oligomer which in place of oligomer E is shown in Table 3, was done, photosensitive substance which adds photoinitiator was manufactured. Furthermore, in Working Example 1 other than using photosensitive substance which administers above-mentioned treatment in place of photosensitive substance A as photosensitive substance of the core portion forming, implanted type channel

ド層とコア部分形成層との間でインターミキシングはみられなかった。表3に導波損失の測定結果を示す。

optical waveguide which consists of kind of core / cladding structure which is shown in the Figure 1 (d) with as similar to Working Example 1, was produced. However, it tried thickness of upper part cladding, to become 8 μm intermixing was not seen between bottom cladding layer and core portion forming layer. measurement result of wave conduction loss is shown in Table 3.

【0098】

[0098]

【表3】

[Table 3]

各光導波路の損失比較

実施例	コアに使った シリコンオリゴマー の構造	開始剤	導波損失 (dB/cm)
27	(15)	N-ベンジル-4- ベンゾイルピリジン ヘキサフルオロアンチモネート(13)	1.5 (at 1.31 μm) 3.0 (at 1.55 μm)
28	(16)	(13)	1.0 (at 1.31 μm) 1.5 (at 1.55 μm)
29	(17)	(13)	1.5 (at 1.31 μm) 3.0 (at 1.55 μm)
30	(19)	(13)	0.5 (at 1.31 μm) 5.0 (at 1.55 μm)

【0099】

[0099]

【発明の効果】以上説明したように、本発明に基づく光感光性が付与された光導波路材料によれば、簡易かつ高速な導波路形成が可能であり、透明性、耐熱性、光学等方性、加工性の全てに優れる。

[Effects of the Invention] As above explained, according to optical waveguide charge where optical photosensitive which is based on this invention is granted, simplicity and high speed waveguide formation being possible, it is superior in all of transparency, the heat resistance, optical isotropy and fabricability.

【0100】また、簡易なパターン形成能を有し、耐熱性及び耐湿性に優れ、複屈折が小さく、加工性に優れた有機オリゴマーを用いることにより、簡易で量産性に優れ、かつ光部品との接続が容易に行うことができる。可能な高分子光導波路パターンを形成することができる。

[0100] In addition, it possesses simple pattern-forming ability, is superior in heat resistance and moisture resistance, being simple by using organic oligomer to which birefringence is small, is superior in fabricability, it is superior in mass productivity, at the same time connection with optical component does easily, it can form the possible polymer optical waveguide pattern densely.

【図面の簡単な説明】

[Brief Explanation of the Drawing(s)]

【図1】本発明により高分子光導波路を作製する工程を示すものであって、(a)～(d)は、各工程を示す断面図である。

[Figure 1] Being something which shows step which produces polymer optical waveguide with the this invention, (a) to (d) is sectional view which shows each step.

【符号の説明】

- 1 基板
- 2 下部クラッド部分形成用樹脂の層
- 3 コア部分形成用の感光性物質の層
- 4 導波路リッジパターンを有するマスク
- 5 UV光
- 6 光硬化したリッジパターン (コア部分)
- 7 クラッド部分

[Explanation of Reference Signs in Drawings]

- 1 substrate
- Layer of 2 bottom clad portion forming resin
- Layer of photosensitive substance of 3 core portion for
- ming
- It possesses 4 waveguide ridge pattern mask
- 5 UV light
- 6 photocuring it did ridge pattern (core portion)
- 7 clad portion

【図 1】

[Figure 1]

